

⑤

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

**C 07 D 211/10**

C 07 D 265/30

C 07 D 211/94

A 01 N 9/22

A 01 N 9/28

DE 27 52 096 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift **27 52 096**

⑫

Aktenzeichen:

P 27 52 096.3

⑬

Anmeldetag:

22. 11. 77

⑭

Offenlegungstag:

1. 6. 78

⑳

Unionspriorität:

②② ③③ ③①

22. 11. 76 Österreich A 8660-76

⑤④

Bezeichnung:

Heterocyclische Verbindungen

⑦①

Anmelder:

F. Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel (Schweiz)

⑦④

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

⑦②

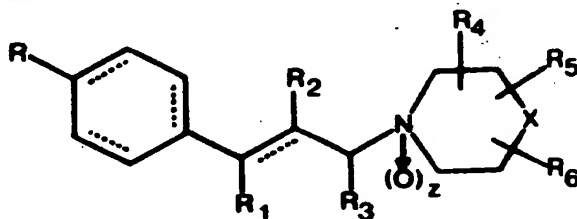
Erfinder:

Pfiffner, Albert, Dr., Bülach; Bohnen, Klaus, Dr., Dielsdorf (Schweiz)

DE 27 52 096 A 1

Patentansprüche

1 1 Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



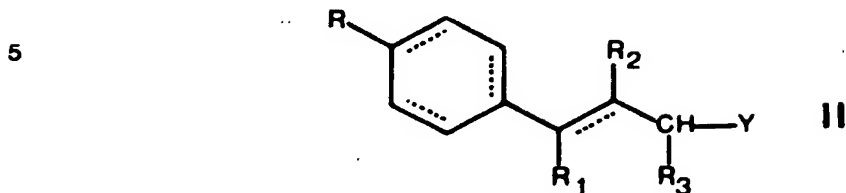
15 worin R Alkyl mit 4-12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3-7 Kohlenstoffatomen, mononieder Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 4-7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkyl mit 4-12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Arylnieder-alkyl mit 7-12 Kohlenstoffatomen; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8 Kohlenstoffatomen; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8 Kohlenstoffatomen sind, wobei zwei der Substituenten R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils mit dem gleichen Kohlenstoffatom verknüpft sein können oder zusammen einen ankondensierten alicyclischen oder aromatischen Sechsring bilden; mit der Massgabe, dass im Falle R in der Bedeutung tert. Butyl vorliegt, mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Alkyl mit 2-8 Kohlenstoffatomen oder R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 2-8 Kohlenstoffatomen oder mindestens einer der Substituenten R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Alkyl mit 5-8 Kohlenstoffatomen bedeuten; X eine Methylengruppe oder ein Sauerstoffatom; Z die ganzen Zahlen 0 oder 1 bedeuten, die gestrichelten Bindungen hydriert sein können,

und Salze von solchen Verbindungen, die basischen Charakter aufweisen,

809822/0751

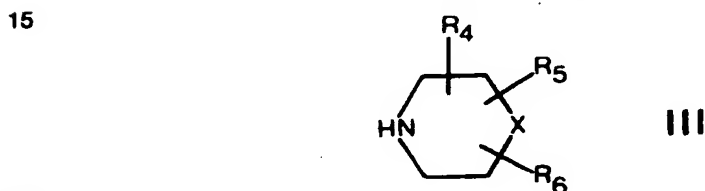
1 dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein Halogenid der Formel



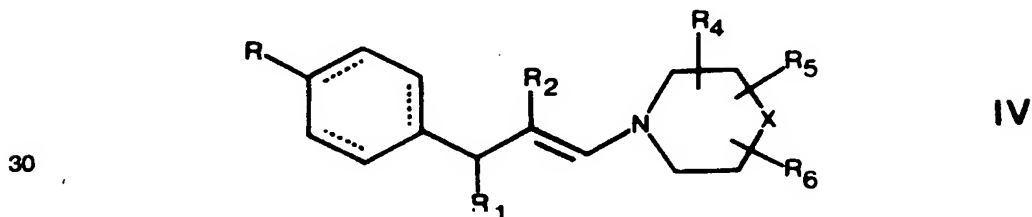
10 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen und Y Chlor, Brom oder Jod bedeutet,

mit einer Verbindung der Formel



20 worin R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, umgesetzt, oder

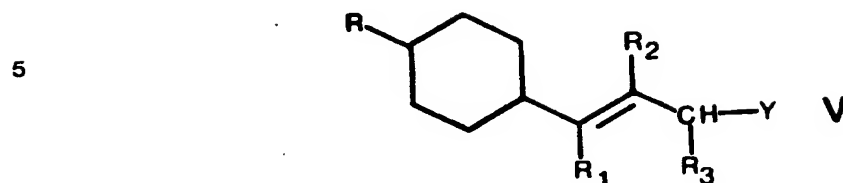
25 b) in einer Verbindung der Formel



35 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, die aliphatische Doppelbindung katalytisch hydriert oder mit Ameisensäure reduziert,

809822/0751

1 c) eine Verbindung der Formel

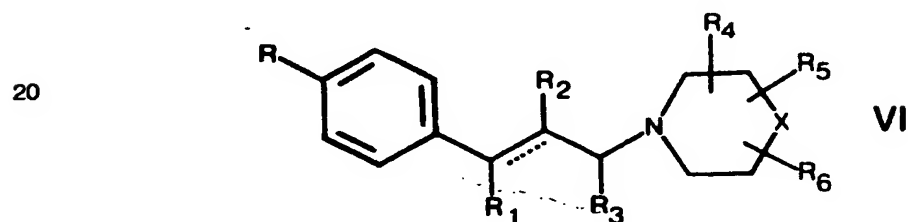


10

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und Y die in Formel II  
angegebene Bedeutung besitzen,  
mit einer Verbindung der Formel III umgesetzt, oder

15

d) eine Verbindung der Formel

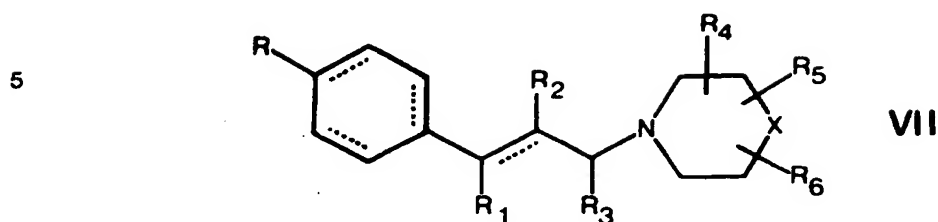


25

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X und  
die gestrichelte Bindung die in Formel I  
angegebene Bedeutung besitzen,  
30 katalytisch hydriert, oder

35

1 e) eine Verbindung der Formel

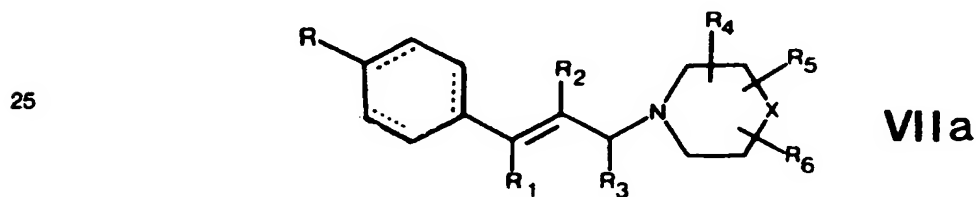


10

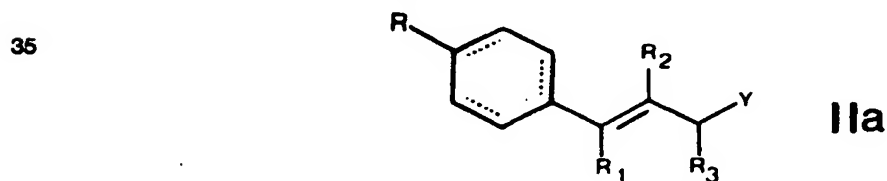
worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,

15 mit Wasserstoffperoxid oder Persäuren behandelt, oder  
f) eine Verbindung der Formel I, die basischen Charakter besitzt, mit einer Säure in an sich bekannter Weise in ein Salz überführt.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1a zur Herstellung einer Verbindung der Formel

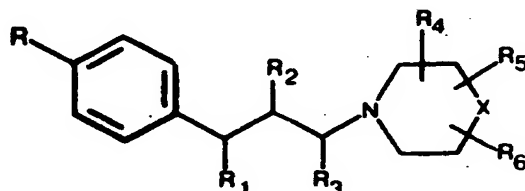


30 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



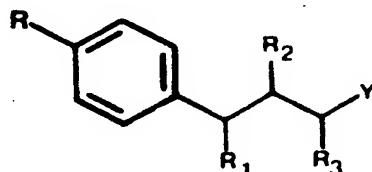
1 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und Y die in Formel II  
angegebene Bedeutung besitzen,  
in Diäthyläther bei einer Temperatur zwischen 0°C und der  
Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches umgesetzt.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1a zur Herstellung einer Ver-  
bindung der Formel



VIIb

15 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die  
in Formel I angegebene Bedeutung haben,  
dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



IIb

25 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und Y die in Formel II  
angegebene Bedeutung besitzen,  
in Äthylenglykol oder Glycerin in einem Temperaturbereich  
zwischen 50°C und 150°C umgesetzt.

30 4. Verfahren nach Anspruch 1b, dadurch gekennzeichnet,  
dass man eine Verbindung der Formel IV in Anspruch 1 in Gegen-  
wart von Palladium auf Kohle in einem inerten Lösungsmittel,  
vorzugsweise Toluol, zwischen 0°C und 50°C hydriert.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1b, dadurch gekennzeichnet,  
dass man eine Verbindung der Formel IV mit Ameisensäure bei  
einer Temperatur zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise 50°C bis

1 70°C, mit Ameisensäure behandelt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass man eine Verbindung der Formel V in Anspruch 1 mit einer  
5 Verbindung der Formel III in Anspruch 1 umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1d, dadurch gekennzeichnet,  
dass man eine Verbindung der Formel VI in Anspruch 1 in Wasser  
oder Alkohol und in Gegenwart von mindestens einem Äquivalent  
10 Säure, vorzugsweise Salzsäure, und Platin oder Palladium  
hydriert.

8. Verfahren nach Anspruch 1d, dadurch gekennzeichnet,  
dass man eine Verbindung der Formel VI in Anspruch 1 in Eis-  
essig unter Zusatz von Perchlorsäure in Gegenwart von Platin  
15 hydriert.

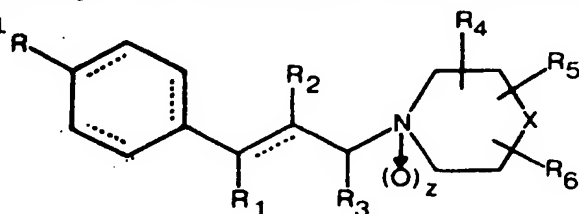
9. Verfahren nach Anspruch 1e, dadurch gekennzeichnet,  
dass man eine Verbindung der Formel VII,a in Anspruch 2 oder  
20 VII,b in Anspruch 3 in einem niederen Alkohol, vorzugsweise  
Methanol, Äthanol oder Isopropanol, zwischen 0°C und 50°C,  
vorzugsweise bei 40°C, mit Wasserstoffperoxyd behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 1e, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass man eine Verbindung der Formel VII,b in Anspruch 3 mit  
einer Persäure oder Wasserstoffperoxyd in der der Persäure ent-  
sprechenden Säure oder dem der Persäure entsprechenden Säure-  
anhydrid zwischen 0°C und 50°C, vorzugsweise bei 40°C, be-  
handelt.

30

11. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es  
eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der allge-  
meinen Formel

35



809822/0751

1 worin R Alkyl mit 4-12 Kohlenstoffatomen,  
Cycloalkyl mit 3-7 Kohlenstoffatomen, mono-  
nieder Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit  
4-7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkyl mit  
5 4-12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Aryl-  
nieder-alkyl mit 7-12 Kohlenstoffatomen;  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Alkyl  
mit 1-8 Kohlenstoffatomen; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und  
R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8  
10 Kohlenstoffatomen sind, wobei zwei der  
Substituenten R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils mit  
dem gleichen Kohlenstoffatom verknüpft  
sein können oder zusammen einen ankon-  
densierten alicyclischen oder aromatischen  
15 Sechsring bilden; mit der Massgabe, dass  
im Falle R in der Bedeutung tert. Butyl  
vorliegt, mindestens einer der Sub-  
stituenten R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Alkyl mit 2-8  
Kohlenstoffatomen oder R<sub>2</sub> Wasserstoff  
20 oder Alkyl mit 2-8 Kohlenstoffatomen  
oder mindestens einer der Substituenten  
R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Alkyl mit 5-8 Kohlenstoff-  
atomen bedeuten; X eine Methylengruppe  
oder ein Sauerstoffatom; Z die ganzen  
25 Zahlen 0 oder 1 bedeuten, die ge-  
strichelten Bindungen hydriert sein  
können,  
oder Salze von solchen Verbindungen, die basischen Charakter  
aufweisen, und inertes Trägermaterial enthält.

30

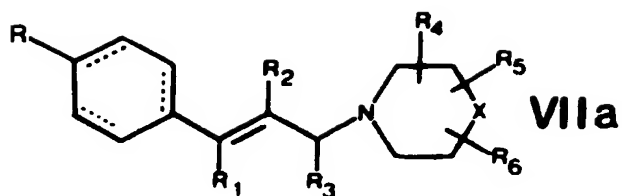
12. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung  
der Formel

35



1

5



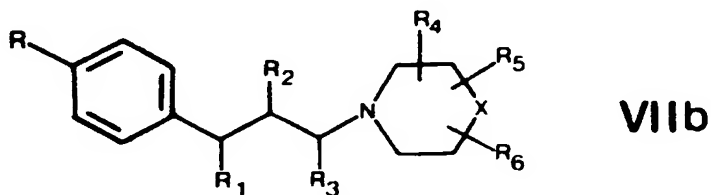
10

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, enthält.

15

13. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der Formel

20

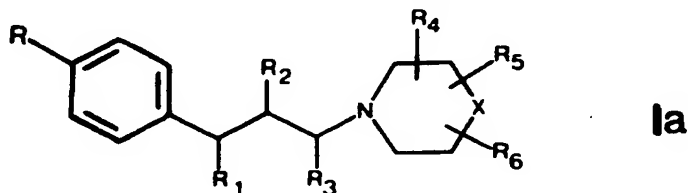


25

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, enthält.

30

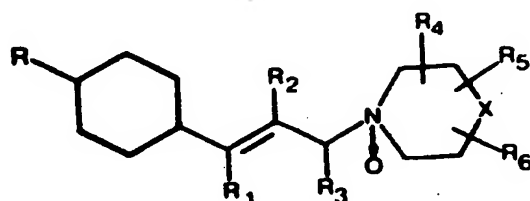
14. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der Formel



35

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, enthält.

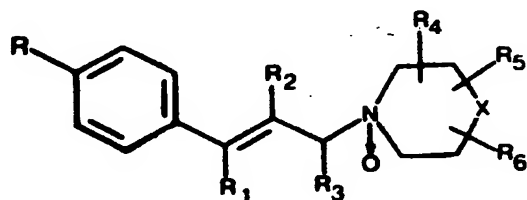
15. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der Formel



Ib

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, enthält.

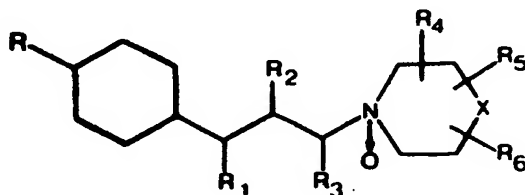
16. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der Formel



Ic

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, enthält.

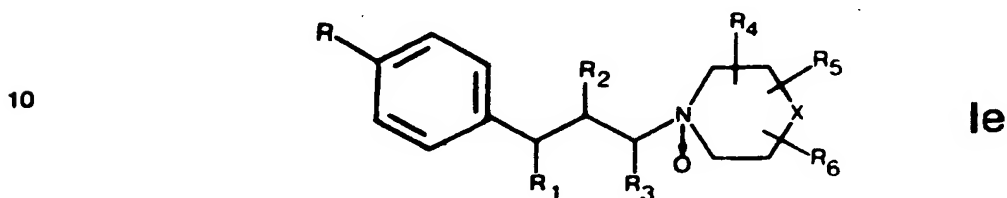
17. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung der Formel



Id

1           worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die  
in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,  
enthält.

5           18. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es eine wirksame Menge von mindestens einer Verbindung  
der Formel



15           worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die  
in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,  
enthält.

20           19. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin  
enthält.

25           20. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.

21. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin enthält.

30           22. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-dimethyl-  
piperidin enthält.

35           23. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-piperidin  
enthält.

- 1           24. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.
- 5           25. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-3,5-di-  
methyl-piperidin enthält.
- 10          26. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-2,6-di-  
methyl-morpholin enthält.
- 15          27. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-piperidin  
enthält.
- 20          28. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.
- 25          29. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-3,5-di-  
methyl-piperidin enthält.
- 30          30. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-2,6-di-  
methyl-morpholin enthält.
- 35          31. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
piperidin enthält.
32. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-3-  
methyl-piperidin enthält.

- 1           33. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-3,5-  
dimethyl-piperidin enthält.
- 5           34. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-2,6-  
dimethyl-morpholin enthält.
- 10          35. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-  
piperidin enthält.
- 15          36. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-3-  
methyl-piperidin enthält.
- 20          37. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-3,5-  
dimethyl-piperidin enthält.
- 25          38. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-2,6-  
dimethyl-morpholin enthält.
- 30          39. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-piperidin  
enthält.
- 35          40. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.
41. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-3,5-di-  
methyl-piperidin enthält.

- 1           42. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-2,6-di-  
methyl-morpholin enthält.
- 5           43. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin  
enthält.
- 10          44. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.
- 15          45. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin  
enthält.
- 20          46. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin enthält.
- 25          47. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin enthält.
- 30          48. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
piperidin enthält.
- 35          49. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
3-methyl-piperidin enthält.
50. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
piperidin enthält.

- 1            51. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
3-methyl-piperidin enthält.
- 5            52. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-(3-p-Biphenylyl-2-methyl-propyl)-piperidin enthält.
- 10           53. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-(3-p-Biphenylyl-2-methyl-propyl)-3-methyl-piperidin  
enthält.
- 15           54. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propyl]-piperidin  
enthält.
- 20           55. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.
- 25           56. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-3-methyl-butyl]-piperidin  
enthält.
- 30           57. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-3-methyl-butyl]-3-methyl-  
piperidin enthält.
- 35           58. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decyl]-piperidin enthält.
59. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decyl]-3-methyl-piperidin  
enthält.
60. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-piperi-  
din enthält.

- 1            61. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-piperidin enthält.
- 5            62. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-2,6-dimethyl-morpholin enthält.
- 10           63. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
piperidin enthält.
- 15           64. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
2,6-dimethyl-morpholin enthält.
- 20           65. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-2,6-dimethyl-morpholin enthält.
- 25           66. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-piperidin enthält.
- 30           67. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
piperidin enthält.
- 35           68. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
3-methyl-piperidin enthält.
69. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
2,6-dimethyl-morpholin enthält.



1           70. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-2-  
propenyl}-3,5-dimethyl-piperidin enthält.

5           71. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-  
propyl}-3,5-dimethyl-piperidin enthält.

10           72. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-  
methyl-propyl}-piperidin enthält.

15           73. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-  
methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin enthält.

20           74. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-piperidin enthält.

25           75. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-3,5-dimethyl-piperidin enthält.

25           76. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-2,6-dimethyl-morpholin enthält.

30           77. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-2-  
methyl-propyl}-piperidin enthält.

35           78. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-2-  
methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin enthält.

1           79. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
piperidin enthält.

5           80. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
3,5-dimethyl-piperidin enthält.

10          81. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
2,6-dimethyl-morpholin enthält.

15          82. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(4-Biphenylyl)-2-methyl-propyl]-3-äthyl-piperidin  
enthält.

20          83. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(4-Biphenylyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin enthält.

25          84. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 1-[3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin ent-  
hält.

30          85. Mittel gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
dass es 4-[3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin enthält.

35          86. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäss einem  
der Ansprüche 11 bis 85, dadurch gekennzeichnet, dass man eine  
in den Ansprüchen 11-85 definierte Verbindung in geeigneten  
Mengen mit inertem Trägermaterial vermischt.

35          87. Verwendung eines Mittels gemäss den Ansprüche 11-85  
zur Bekämpfung von Pflanzenfundi.

1

88. Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzenfünghi, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäss den Ansprüche 11 bis 85 auf die zu schützenden Gegenstände in wirksamen Mengen appliziert.

5

10

15

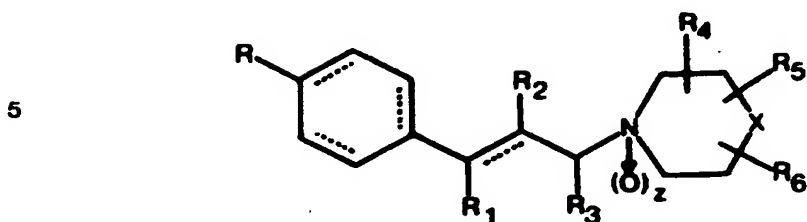
20

25

30

35

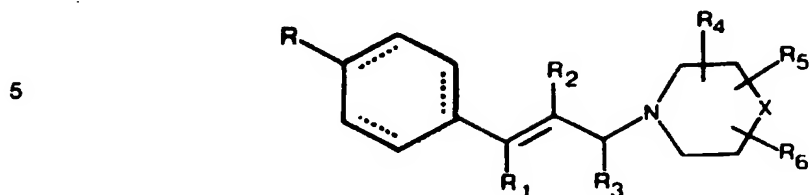
1 89. Verbindungen der allgemeinen Formel



10 worin R Alkyl mit 4-12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3-7 Kohlenstoffatomen, mono-  
nieder Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit  
15 4-7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkyl mit 4-12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Aryl-  
nieder-alkyl mit 7-12 Kohlenstoffatomen;  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Alkyl  
mit 1-8 Kohlenstoffatomen; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und  
R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8  
20 Kohlenstoffatomen sind, wobei zwei der  
Substituenten R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> jeweils mit  
dem gleichen Kohlenstoffatom verknüpft  
sein können oder zusammen einen ankon-  
densierten alicyclischen oder aromatischen  
25 Sechsring bilden; mit der Massgabe, dass  
im Falle R in der Bedeutung tert. Butyl  
vorliegt, mindestens einer der Sub-  
stituenten R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> Alkyl mit 2-8  
Kohlenstoffatomen oder R<sub>2</sub> Wasserstoff  
oder Alkyl mit 2-8 Kohlenstoffatomen  
30 oder mindestens einer der Substituenten  
R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Alkyl mit 5-8 Kohlenstoff-  
atomen bedeuten; X eine Methylengruppe  
oder ein Sauerstoffatom; Z die ganzen  
Zahlen 0 oder 1 bedeuten, die ge-  
35 strichelten Bindungen hydriert sein  
können,  
und Salze von solchen Verbindungen, die basischen Charakter  
aufweisen.

809822/0751

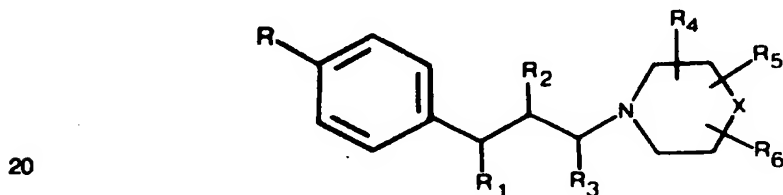
1 90. Verbindungen der allgemeinen Formel



VIIa

10 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

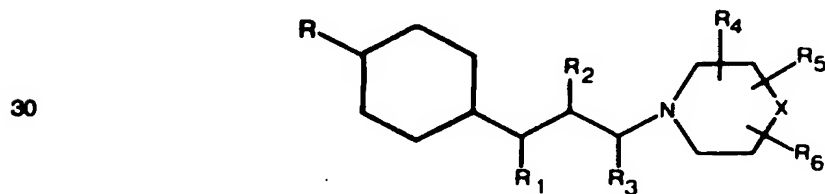
15 91. Verbindungen der allgemeinen Formel



VIIb

25 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

30 92. Verbindungen der allgemeinen Formel



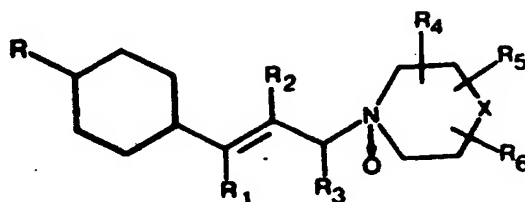
Ia

35 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

1

93. Verbindungen der allgemeinen Formel

5



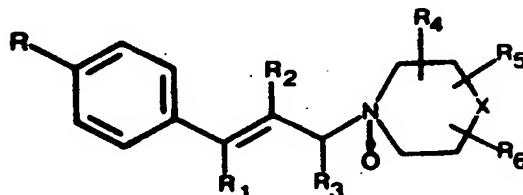
Ib

10

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

94. Verbindungen der allgemeinen Formel

15



Ic

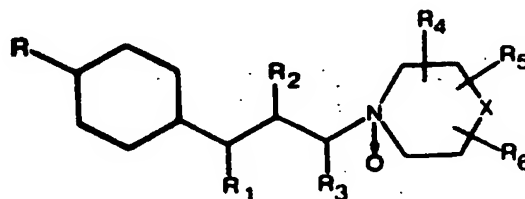
20

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

25

95. Verbindungen der allgemeinen Formel

30



Id

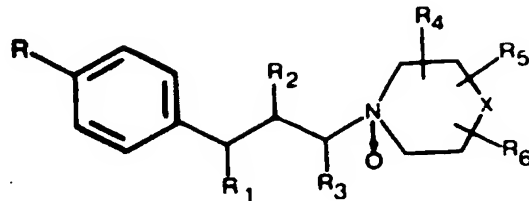
35

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

1

96. Verbindungen der allgemeinen Formel

5



le

10

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X die  
in Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

15

20

25

30

35

- 1                    97. 1-[3-p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin
98. 1-[3-p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
                    piperidin
- 5                    99. 4-[3-p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-di-  
                    methyl-morpholin
100. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-di-  
10                   methyl-piperidin
101. 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-  
                    piperidin
- 15                   102. 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-3-  
                    methyl-piperidin
103. 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-3,5-  
                    dimethyl-piperidin
- 20                   104. 4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-2,6-  
                    dimethyl-morpholin
105. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
25                   piperidin
106. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-3-  
                    methyl-piperidin
- 30                   107. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-3,5-  
                    dimethyl-piperidin
108. 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-2,6-  
                    dimethyl-morpholin
- 35                   109. 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
                    piperidin

809822/0751



- 1           110. 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
3-methyl-piperidin
- 5           111. 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
3,5-dimethyl-piperidin
112. 4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
2,6-dimethyl-morpholin
- 10          113. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-  
piperidin
114. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-  
3-methyl-piperidin
- 15          115. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-  
3,5-dimethyl-piperidin
116. 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-  
2,6-dimethyl-morpholin
- 20          117. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-  
piperidin
- 25          118. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-3-  
methyl-piperidin
119. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-3,5-  
dimethyl-piperidin
- 30          120. 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-2,6-  
dimethyl-morpholin
121. 1-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin
- 35          122. 1-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin

809822/0751

- 1                   123. 1-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin
124. 4-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-di-  
methyl-morpholin
- 5                   125. 4-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-di-  
methyl-morpholin
126. 1-[3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
10 propyl]-piperidin
127. 1-[3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-3-methyl-piperidin
- 15                  128. 1-[3-[p-(1,1-Diethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-piperidin
129. 1-[3-[p-(1,1-Diethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-3-methyl-piperidin
- 20                  130. 1-(3-p-Biphenyl-2-methyl-propyl)-piperidin
131. 1-(3-p-Biphenyl-2-methyl-propyl)-3-methyl-piper-  
idin
- 25                  132. 1-[3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-ethyl-propyl]-piperidin
133. 1-[3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-ethyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin
- 30                  134. 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-3-methyl-butyl]-piperidin
135. 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-3-methyl-butyl]-3-methyl-  
piperidin
- 35                  136. 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decyl]-piperidin

2752096

- 1                   137. 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decyl]-3-methyl-piperidin
138. 1-[3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-  
piperidin
- 5                   139. 1-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-piperidin
140. 4-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
10 propyl]-2,6-dimethyl-morpholin
141. 1-[3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-piperidin
- 15                  142. 4-[3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-2,6-dimethyl-morpholin
143. 4-[3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-  
methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin
- 20                  144. 1-[3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-  
methyl-propyl]-piperidin
145. 1-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-  
25 propyl]-piperidin
146. 1-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-3-methyl-piperidin
- 30                  147. 4-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl]-2,6-dimethyl-morpholin
148. 1-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-  
2-propenyl]-3,5-dimethyl-piperidin
- 35                  149. 1-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-  
propyl]-3,5-dimethyl-piperidin

809822/0751

- 1           150. 1-{3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-  
2-methyl-propyl}-piperidin
- 5           151. 4-{3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-  
2-methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin
152. 1-{3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-piperidin
- 10          153. 1-{3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-3,5-dimethyl-piperidin
154. 4-{3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-2,6-dimethyl-morpholin
- 15          155. 1-{3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-  
2-methyl-propyl}-piperidin
156. 4-{3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-  
20 2-methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin
157. 1-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-piperidin
- 25          158. 1-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-3,5-dimethyl-piperidin
159. 4-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-  
propyl}-2,6-dimethyl-morpholin
- 30          160. 1-[3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propyl]-3-äthyl-piper-  
idin
161. 4-[3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
35 morpholin
162. 1-[3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin

2752096

1           163. 4-[3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-  
dimethyl-morpholin

5           164. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-  
piperidin-1-oxid.

10

15

20

25

30

35

809822/0751

Patentanwälte  
Dr. Franz Lederer  
Dipl.-Ing. Rolf F. Meyer  
8000 München 80  
Lucile-Grahn-Str. 22, Tel. (089) 472947

- 29 -

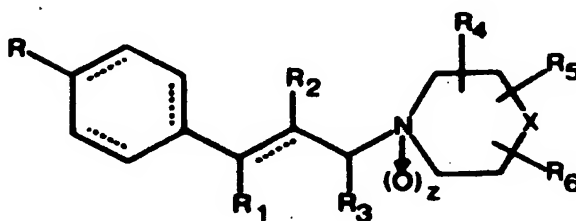
22. Nov. 1977  
2752096

RAN 6103/6-02

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel/Schweiz**

Heterocyclische Verbindungen

Die Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R Alkyl mit 4-12 Kohlenstoffatomen,  
Cycloalkyl mit 3-7 Kohlenstoffatomen, mono-  
nieder Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit  
4-7 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylalkyl mit  
4-12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Aryl-  
nieder-alkyl mit 7-12 Kohlenstoffatomen;

809822/0751

Hof/10.10.1977

- 1             $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff oder Alkyl  
             mit 1-8 Kohlenstoffatomen;  $R_4$ ,  $R_5$  und  
              $R_6$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1-8  
5            Kohlenstoffatomen sind, wobei zwei der  
             Substituenten  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  jeweils mit  
             dem gleichen Kohlenstoffatom verknüpft  
             sein können oder zusammen einen ankon-  
             densierten alicyclischen oder aromatischen  
10           Sechsring bilden; mit der Massgabe, dass  
             im Falle R in der Bedeutung tert. Butyl  
             vorliegt, mindestens einer der Sub-  
             stituenten  $R_1$  und  $R_3$  Alkyl mit 2-8  
             Kohlenstoffatomen oder  $R_2$  Wasserstoff  
             oder Alkyl mit 2-8 Kohlenstoffatomen  
15           oder mindestens einer der Substituenten  
              $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  Alkyl mit 5-8 Kohlenstoff-  
             atomen bedeuten; X eine Methylengruppe  
             oder ein Sauerstoffatom; Z die ganzen  
             Zahlen 0 oder 1 bedeuten, die ge-  
20           strichelten Bindungen hydriert sein  
             können,  
             und Salze von solchen Verbindungen, die basischen Charakter  
             aufweisen.
- 25           Soweit nicht anders angegeben umfasst der Ausdruck  
             "nieder Alkyl" Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie  
             Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und tert.-  
             Butyl.
- 30           Alkylreste mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen sind gerad-  
             kettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste wie beispiels-  
             weise Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Neopentyl, 1,1-Dimethyl-  
             propyl, 1,1-Dimethylpentyl, 1,1-Diäthylpropyl, 1,1-Dimethyl-  
             butyl, 1-Isopropyl-3-methyl-but-1-yl, 1-Aethyl-1-methyl-butyl  
35           und Dodecyl. Der Ausdruck Cycloalkylalkyl umfasst insbesondere  
             auch solche Reste, in welchen der Alkylteil verzweigt ist.

1           Der Ausdruck Aryl-nieder Alkyl umfasst sowohl im Aryl-  
ring mono- oder di-nieder Alkyl als auch im nieder Alkylteil  
mono- oder di nieder Alkyl substituierte Reste wie beispiels-  
weise Benzyl, Phenyläther, nieder Alkyl substituiertes Benzyl,  
5 wie Methylbenzyl, Dimethylbenzyl oder Naphtylmethyl oder wie  
beispielsweise 2-Phenyl-propan-2-yl oder 1-phenyl-1-äthyl.

Verbindungen der Formel I, soweit diese basischen Charakter  
aufweisen, bilden Salze mit organischen und anorganischen  
10 Säuren. Als Salze für die Verbindungen der Formel (I) kommen  
insbesondere Salze mit physiologisch verträglichen Säuren in  
Frage. Hierzu gehören vorzugsweise die Halogenwasserstoff-  
säuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasser-  
stoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, ausserdem  
15 mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren,  
wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure,  
Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure und Milch-  
säure, und schliesslich Sulfonsäuren, wie die 1,5-Naphtalin  
disulfonsäure. Die Herstellung von derartigen Salzen erfolgt  
20 in an sich bekannter Weise.

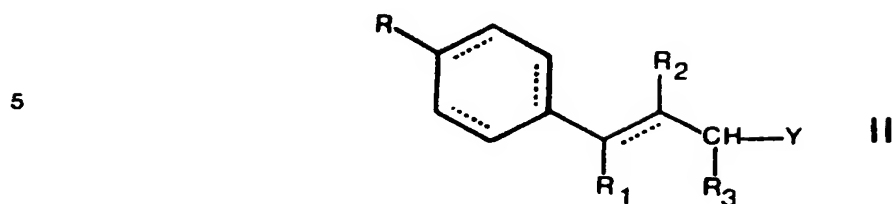
Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Her-  
stellung von Verbindungen der Formel I, fungicide Mittel,  
welche diese Verbindungen enthalten, Verfahren zur Herstellung  
25 dieser Mittel und zu deren Verwendung, sowie die Verwendung  
dieser Mittel.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel  
I ist dadurch gekennzeichnet, dass man  
30

35

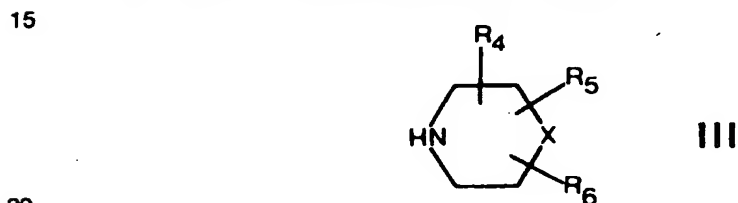


1 a) ein Halogenid der Formel



10 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen und Y Chlor, Brom oder Jod bedeutet,

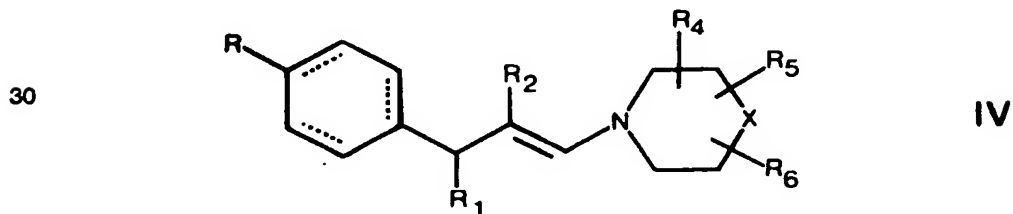
mit einer Verbindung der Formel



worin R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X, die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, umsetzt, oder

25

b) in einer Verbindung der Formel



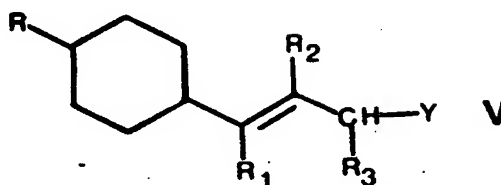
35 worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X und die gestrichelten Bindungen die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,

1 die aliphatische Doppelbindung katalytisch hydriert oder mit Ameisensäure reduziert,

c) eine Verbindung der Formel

5

10



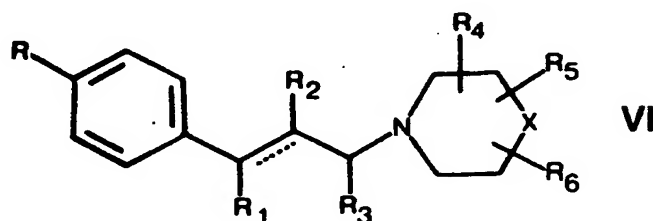
15

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und Y die in Formel II angegebene Bedeutung besitzen, mit einer Verbindung der Formel III umgesetzt, oder

d) eine Verbindung der Formel

20

25

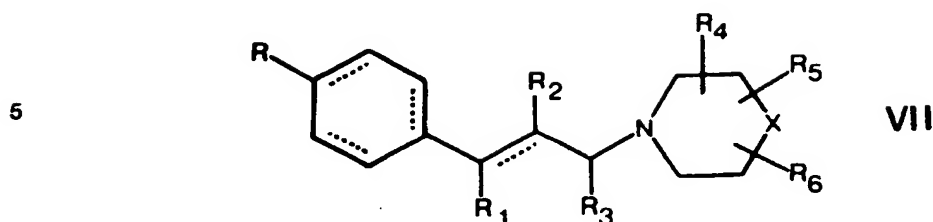


30

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X und die gestrichelte Bindung die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen, katalytisch hydriert, oder

35

1 e) eine Verbindung der Formel



10

worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und X und  
die gestrichelten Bindungen die in Formel I  
angegebene Bedeutung besitzen,

15 mit Wasserstoffperoxid oder Persäuren behandelt, oder

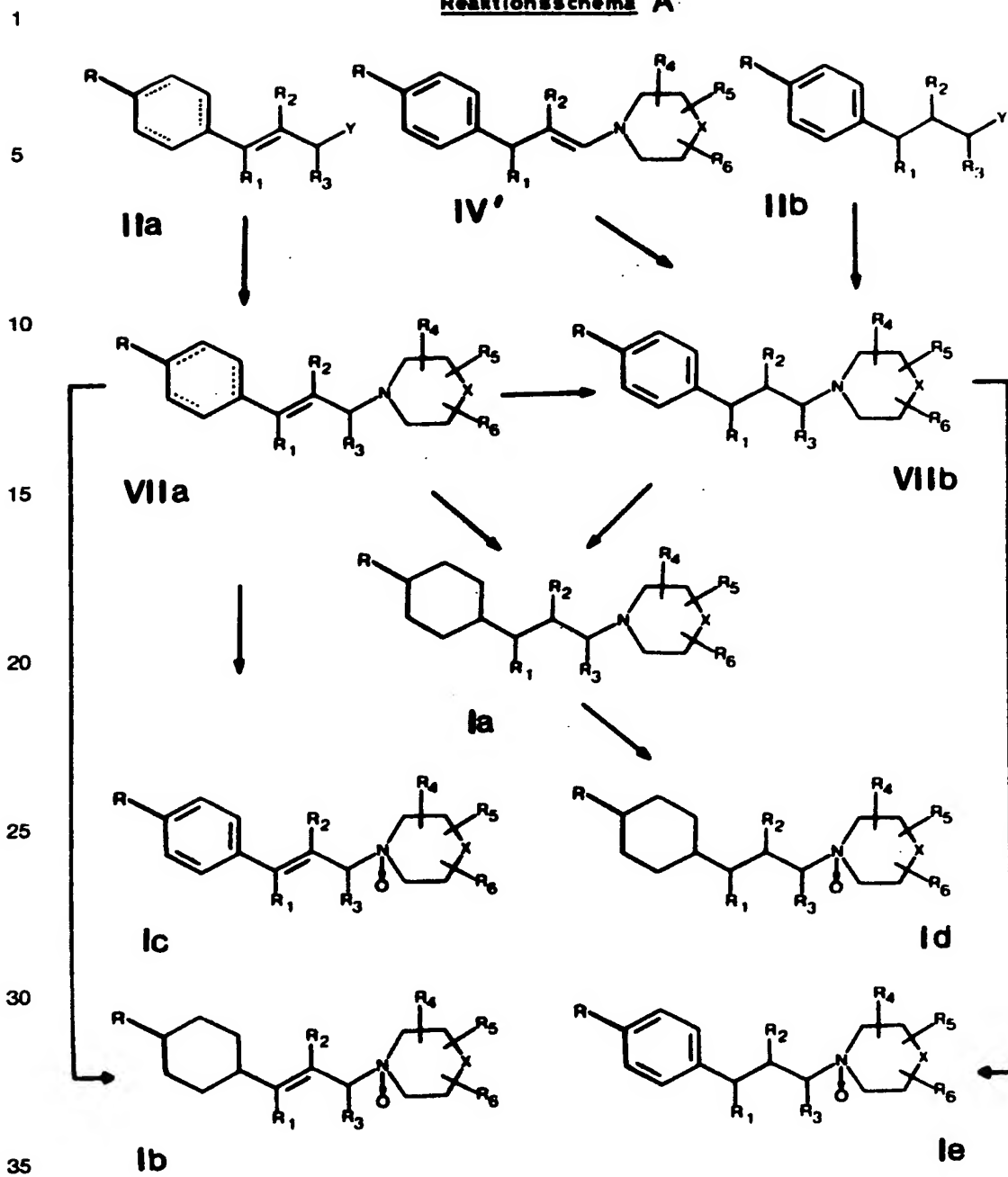
f) eine Verbindung der Formel I, die basischen Charakter  
besitzt, mit einer Säure in an sich bekannter Weise in ein  
Salz überführt.

20

Die nachstehend angegebenen römischen Ziffern beziehen  
sich auf die vorstehend angegebenen Strukturformeln und/oder  
auf die im nachstehenden Reaktionsschema angegebenen Struktur-  
formeln und/oder auf die bei der nachstehenden Beschreibung  
25 der Herstellung der Ausgangsmaterialien angegebenen Struktur-  
formeln. In den beiden Reaktionsschemata A und B sind die im  
Text angegebenen Formeln teilweise aufgeschlüsselt. So umfasst  
beispielsweise die auf Seite 1 angegebene Formel I alle im  
Reaktionsschema A angegebenen Formeln mit Ausnahme der  
30 Formeln II,a, II,b und IV. In den Reaktionsschemata A und B be-  
sitzen die Symbole R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X und die ge-  
strichelten Bindungen die in Formel I und Y die in Formel II  
angegebenen Bedeutungen. Im Reaktionsschema B bedeutet Et den  
Aethylrest und Ac den Acetylrest.

35

Reaktionsschema A



**Reaktionsschema B**

1

5

10

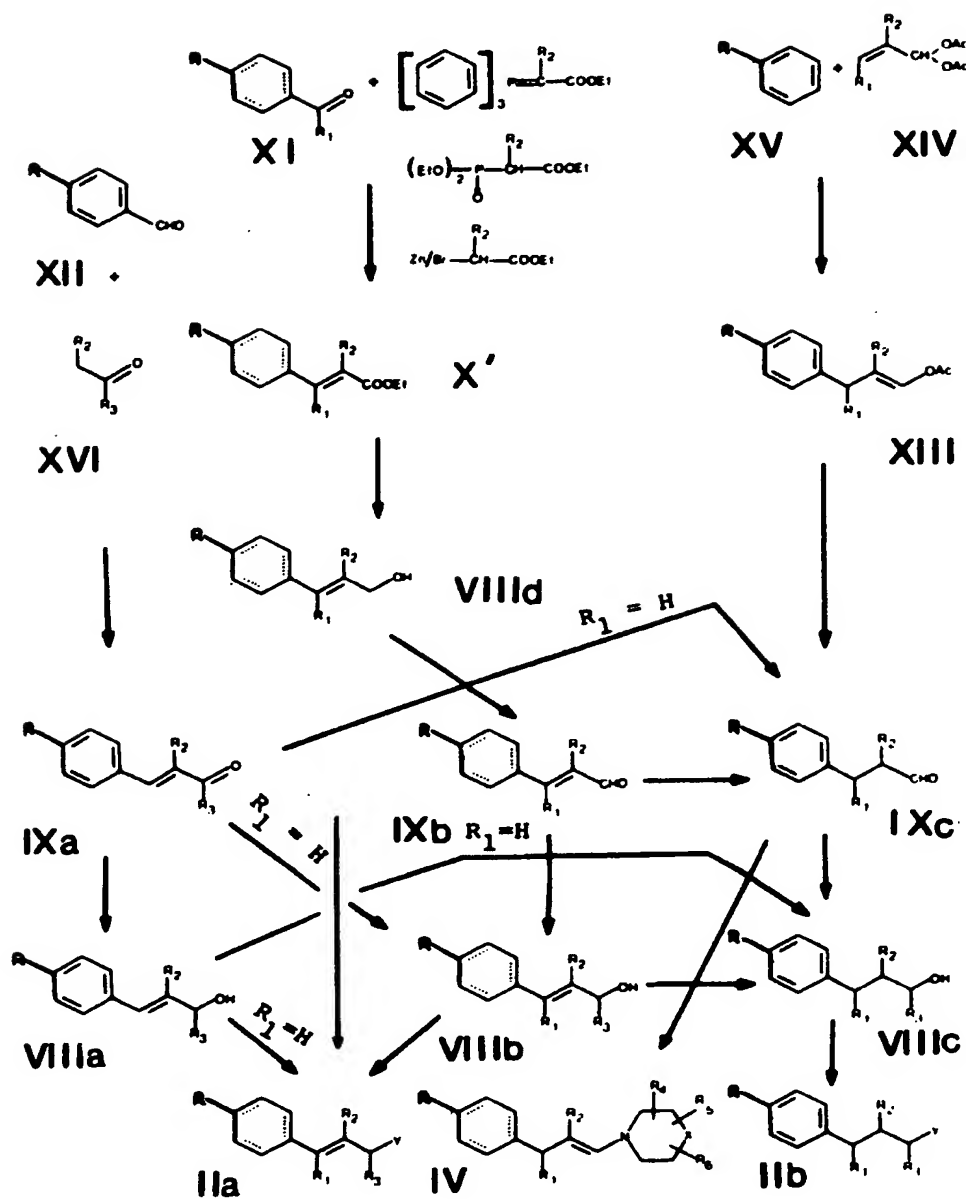
15

20

25

30

35



1           Gemäss Verfahrensvariante a) wird ein Halogenid der Formel  
II mit einem Amin der Formel III in einem inerten Lösungsmittel,  
vorzugsweise in einem Aether wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran  
oder Dioxan in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Triäthyl-  
5   amin oder einem Ueberschuss an Amin der Formel III umgesetzt.

          Dient ein Halogenid der Formel II,a als Ausgangsmaterial,  
so wird vorzugsweise als Lösungsmittel Diäthyläther verwendet.  
Als Reaktionstemperatur eignet sich besonders ein Intervall  
10 zwischen 0°C und Rückflusstemperatur. Bevorzugt ist die Siede-  
temperatur des Reaktionsgemisches.

          Wird die Alkylierung desamins mit einer Verbindung der  
Formel II,b durchgeführt, so sind als inerte Lösungsmittel  
15 höher siedende Alkohole bevorzugt. Besonders bevorzugt sind  
Aethylenglykol oder Glycerin. Das Gemisch wird vorzugsweise  
in einem Temperaturbereich zwischen 50°C und 150°C zur Reak-  
tion gebracht. Besonders bevorzugt ist als Lösungsmittel  
Aethylenglykol und eine Temperatur von 100-110°C.

20           Gemäss Verfahrensvariante b) wird eine Verbindung der  
Formel IV katalytisch hydriert oder mit Ameisensäure reduziert.  
Als Katalysatoren eignen sich besonders Edelmetallkatalysatoren  
wie beispielsweise Platin, Palladium - gegebenenfalls auf Kohle  
25 niedergeschlagen - sowie Raney-Nickel. Bevorzugt ist Palladium  
auf Kohle.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie  
Benzol, Toluol oder Xylol sowie Alkohole wie Methanol oder  
Aethanol. Bevorzugt ist Toluol. Als Reaktionstemperatur wird  
30 vorteilhaft ein Intervall zwischen 0°C und 50°C, bevorzugt Raum-  
temperatur gewählt.

Die Reduktion des Enamins mit Ameisensäure wird vorzugsweise  
in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt. Zum Enamin  
wird bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C, vorzugsweise 50-  
35 70°C, die Ameisensäure, notwendigenfalls unter Kühlung, zuge-  
tropft.

1           Gemäss Verfahrensvariante c) wird eine Verbindung der  
Formel V unter den vorstehend für Verfahrensvariante a) be-  
schriebenen Bedingungen mit einer Verbindung der Formel III  
umgesetzt.

5           Gemäss Verfahrensvariante d) wird eine Verbindung der  
Formel VI katalytisch hydriert. Als Katalysator dient vorzugs-  
weise Platin oder Palladium, wobei als Lösungsmittel Wasser  
oder Alkohol zur Verwendung gelangt. Um eine mögliche Hydrogeno-  
lyse zu vermeiden, wird dem Reaktionsgemisch mindestens ein  
10 Äquivalent Säure, vorzugsweise Salzsäure, zugesetzt.  
Wird eine Perhydrierung angestrebt, so wird als Katalysator  
Platin in Eisessig unter Zusatz von Perchlorsäure verwendet.  
Unter diesen Bedingungen wird der aromatische Rest durchhydriert.

15           Gemäss Verfahrensvariante e) wird eine Verbindung der  
Formel VII mit Wasserstoffperoxyd oder einer Persäure behandelt.  
Wenn eine Verbindung der Formel I,a, VII,a oder VII,b (vgl.  
Reaktionsschema A) als Ausgangsmaterial dient, wird diese Reak-  
tion mit Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Als Lösungsmittel  
20 dienen in diesem Fall Alkohole wie Methanol, Aethanol oder  
Isopropanol, wobei letzterer bevorzugt ist. Bevorzugte Reaktions-  
temperaturen liegen zwischen 0° und 50°C, besonders bevorzugt  
bei 40°C.

25           Dient eine Verbindung der Formel I,a oder VII,b als Ausgangs-  
material, so wird die Reaktion vorzugsweise mit Persäuren wie  
beispielsweise Peressigsäure, Perbenzoesäure, Metachlorperbenzoe-  
säure, Peradipinsäure usw. oder mit Wasserstoffperoxyd in den  
entsprechenden Säuren oder Säureanhydriden durchgeführt. Als  
30 Lösungsmittel für die Persäuren dienen vorzugsweise halogenierte  
Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform oder Aethylen-  
chlorid. Als Reaktionstemperaturen eignen sich die gleichen wie  
vorstehend für die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd beschrieben.

35

1 Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel I  
sind solche worin R in der Bedeutung 1,1-Dimethylpropyl vor-  
liegt. Eine weitere Gruppe von bevorzugten Verbindungen der  
Formel I sind solche, worin R den Phenylrest bedeutet.

5 Bevorzugte Verfahrensendprodukte sind:

1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
10 piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-dimethyl-  
piperidin  
4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin  
15 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-piperidin  
1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin  
1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-3,5-di-  
methyl-piperidin  
20 4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-2,6-di-  
methyl-morpholin  
4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl-2,6-  
dimethyl-morpholin  
1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-piperidin  
25 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-3-methyl-  
piperidin  
1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-3,5-  
dimethyl-piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-  
30 piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-3-  
methyl-piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-3,5-  
dimethyl-piperidin  
35 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-2,6-  
dimethyl-morpholin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-piperidin



2752096

- 1 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-3-methyl-  
piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-3,5-  
dimethyl-piperidin  
5 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-2,6-  
dimethyl-morpholin  
1-[3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-3-  
methyl-piperidin  
1-[3-[p-1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-3-  
10 methyl-piperidin  
1-[3-[p-1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
piperidin  
4-[3-(4-Biphenylyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-mor-  
pholin  
15 1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
piperidin  
1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
3-methyl-piperidin  
1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
20 3,5-dimethyl-piperidin  
4-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
2,6-dimethyl-morpholin  
1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-2-  
propenyl)-3,5-dimethyl-piperidin  
25 1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-pro-  
pyl)-3,5-dimethyl-piperidin  
1-[3[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-2-  
methyl-propyl)-piperidin  
4-[3[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-2-  
30 methyl-propyl)-2,6-dimethyl-morpholin  
1-[3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
piperidin  
1-[3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
3,5-dimethyl-piperidin  
35 4-[3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-  
2,6-dimethyl-morpholin

809822/0751

- 12 -  
41

2752096

1 Die Ausgangsmaterialien der Formeln II, IV, V, VI und  
VII sind teilweise neu.

5 Die Verbindungen der Formeln VI und VII werden durch  
Alkylierung eines Amins der Formel III mit einem Halogenid der  
Formeln II oder V hergestellt. Diese Alkylierung erfolgt gemäss  
Verfahrensvariante a), die vorstehend beschrieben ist. Die  
Halogenide können aus dem entsprechenden Alkohol der Formel

10

15

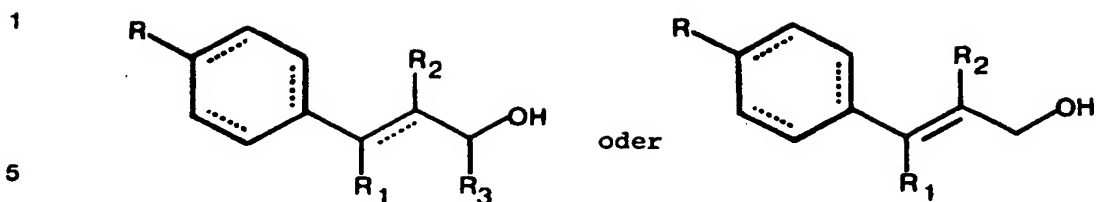
20

25

30

35

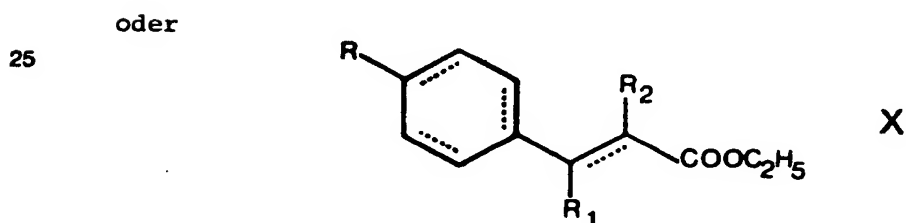
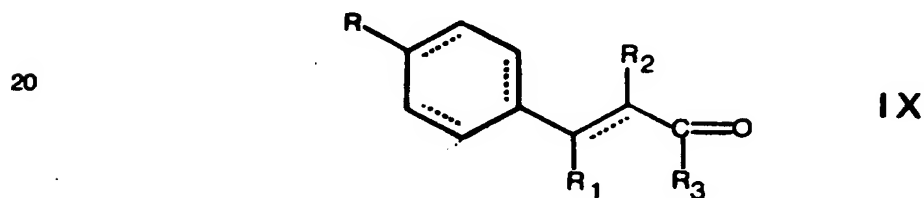
809822/0751



VIII

VIII d

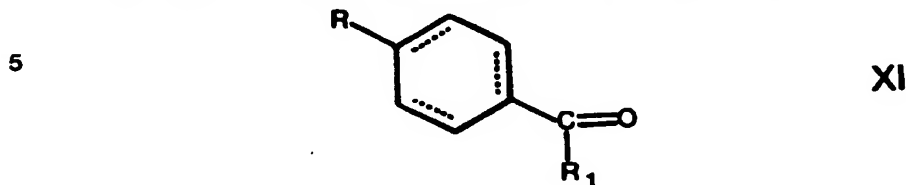
10 mit einem Phosphorhalogenid wie beispielsweise Phosphortri-  
bromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentabromid oder Phosphor-  
pentachlorid mit oder ohne Zusatz einer tertiären Base in an  
sich bekannter Weise hergestellt werden.  
Der Alkohol der Formel VIII oder VIII,d wird aus einer Ver-  
15 bindung der Formel



30

35 durch Reduktion mit einem geeigneten komplexen Hydrid in an  
sich bekannter Weise erhalten. Geeignete komplexe Hydride zur  
Reduktion einer Verbindung der Formel IX sind beispielsweise  
Borhydride wie Natriumborhydrid oder Alanate wie Lithiumalumi-

1 niumhydrid. Zur Reduktion einer Verbindung der Formel X ist  
Lithiumaluminiumhydrid geeignet. Die Verbindungen der Formeln  
IX und X werden aus dem Aldehyd bzw. Keton der Formel



10 durch eine Wittig-, Horner- oder Reformatzky-Reaktion gewonnen  
(vgl. Reaktionsschema B).

15 Als Beispiel für die Wittig- und die Horner-Reaktion wird  
auf Synthesis (1974), Seite 122ff verwiesen. In dieser Litera-  
turstelle ist auch die einschlägige Sekundärliteratur zitiert.  
Beispiele für die Reformatzky-Reaktion sind in Bull. Soc. Chim.  
France (1961), Seite 2145ff beschrieben. In dieser Literatur-  
stelle ist auch eine ausführliche Bibliographie zur Reformatzky-  
Reaktion angegeben.

20 Zur Herstellung einer Verbindung der Formel IX,a, worin  
 $R_2$  und  $R_3$  Alkyl oder  $R_2$  Alkyl und  $R_3$  Wasserstoff bedeuten,  
wird der Aldehyd der Formel XII mit dem Keton bzw. Aldehyd der  
Formel XVI im Sinne einer an sich bekannten Claisen-Schmidt-  
25 Kondensation umgesetzt. Einschlägige Literatur ist in "Namen-  
reaktionen der organischen Chemie", Dr. Alfred Hüthig Verlag  
GmbH, Heidelberg 1961, Seite 94, angegeben.

30 Eine Verbindung der Formel IX,c wird aus einer Verbindung  
der Formel XIII durch Verseifung in an sich bekannter Weise ge-  
wonnen. Die Reaktion wird beispielsweise wie in Bull. Soc. Chim.  
France (1961), Seite 1194ff beschrieben, durchgeführt. Die Ver-  
bindung der Formel XIII wird aus den Verbindungen XV und XIV  
durch Friedel-Crafts-Reaktion ebenfalls in an sich bekannter  
35 Weise hergestellt. Es kann beispielsweise diese Friedel-Crafts-  
Reaktion in Analogie zu den Beispielen, die in der vorstehend  
genannten Literaturstelle angegeben sind, durchgeführt werden.

1        Eine Verbindung der Formel VIII,d wird zu einer Verbindung  
der Formel IX,b in an sich bekannter Weise oxydiert. Beispiels-  
weise können die in J. Org. Chem. 39, 3304 (1974) beschriebenen  
Methoden zur Anwendung gelangen.

5        Die Verbindung der Formel IX,b oder IX,c kann in an sich  
bekannter Weise mittels Grignard-Reaktion in die Verbindung  
der Formel VIII,b oder VIII,c übergeführt werden. Liegt  $R_3$  in  
Verbindung IX,a in der Bedeutung Wasserstoff vor, so wird mittels  
10       Grignard-Reaktion ebenfalls die Verbindung VIII,b erhalten,  
worin  $R_3$  von Wasserstoff verschieden ist. Bezüglich der Grignard-  
Reaktion wird auf die Monographie "Grignard Reactions of  
Nonmetallic Substrates", Verlag Prentice-Hall Inc., New York  
1954, verwiesen.

15       Eine Verbindung der Formel IX,a, IX,b, VIIId und VIII,b  
wird in eine Verbindung der Formel IX,c und VIII,c in an sich be-  
kannter Weise übergeführt, indem man das Ausgangsmaterial in  
einem Alkohol, vorzugsweise Methanol oder Aethanol, gegebenen-  
20       falls unter Zusatz von Wasser und wasserlöslichen anorganischen  
Basen wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat oder  
Calciumhydroxid, löst und in Gegenwart von Palladiumkohle bei  
Raumtemperatur hydriert.

25       Die Verbindung der Formel IV (vgl. Reaktionsschema B) wird  
aus einem Aldehyd der Formel IX,c durch Umsetzung des Aldehyds  
mit einer Verbindung der Formel III erhalten. Zu diesem Zweck  
wird der Aldehyd mit einem Ueberschuss an sekundärem Amin der  
Formel III versetzt und das Gemisch in Benzol oder Toluol unter  
30       Rückfluss erhitzt, wobei das sich bildende Wasser azeotrop  
abdestilliert wird (vgl. "Advances in Organic Chemistry", Vol.  
4, pp. 9ff, Verlag Interscience Publishers, New York, London,  
1963).

35       Bevorzugte Ausgangsmaterialien der Formel IX,b und IX,c  
im erfindungsgemässen Verfahren sind:

- 1 p-tert-Amyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -dimethyl-zimtaldehyd,  
p-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)- $\alpha$ ,  $\beta$ -dimethyl-zimtaldehyd,  
3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd,  
3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd,  
5 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd,  
3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propionaldehyd,  
3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-isopropyl-propionaldehyd,  
10 3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd,  
3-p-Biphenyl-2-methyl-propionaldehyd,  
3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-octyl-propionaldehyd,  
3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd,  
15 3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd  
3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd,  
20 3-[p-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-2-methyl-  
propionaldehyd  
3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd.

25

Bevorzugte Ausgangsmaterialien der Formel II,a im er-  
findungsgemässen Verfahren sind:

- 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1-methyl-allylbromid,  
30 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-allylbromid,  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-3-methyl-allylbromid,  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1,2-dimethyl-allylbromid,  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1,3-dimethyl-allylbromid,  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-allylbromid,  
35 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1,2,3-trimethyl-allylbromid,  
3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-allylbromid,  
3-[p-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-allylbromid.

1           Bevorzugte Ausgangsmaterialien der Formel II,b im er-  
findungsgemässen Verfahren sind:

5           3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1-methyl-propylbromid  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propylbromid  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-3-methyl-propylbromid  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1,2-dimethyl-propylbromid  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1,3-dimethyl-propylbromid  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propylbromid  
10          3-(p-tert-Amyl-phenyl)-1,2,3-trimethyl-propylbromid  
3-(4-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propylbromid  
3-[p- $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl]-phenyl]-2,3-dimethyl-propyl-  
bromid.

15           Bevorzugte Ausgangsmaterialien der Formel IV im er-  
findungsgemässen Verfahren sind:

1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-1-propenyl]-piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-1-propenyl]-3-methyl-  
20          piperidin  
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-1-propenyl]-3,5-dime-  
thyl-piperidin  
4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-1-propenyl]-2,6-dime-  
thyl-morpholin  
25          1-[3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-1-propenyl]-  
3-methyl-piperidin  
1-[3-[p-(1,1-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-1-propenyl]-  
3-methyl-piperidin  
1-[3-[p-(1,1-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-1-pro-  
30          penyl]-piperidin  
4-[3-(4-Biphenyl)-2-methyl-1-propenyl]-2,6-dimethyl-  
morpholin  
1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-1-propenyl]-  
piperidin  
35          1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-1-propenyl]-  
3-methyl-piperidin

- 1            1-{3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-1-  
propenyl}-3,5-dimethyl-piperidin  
             4-{3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-1-  
propenyl}-2,6-dimethyl-morpholin  
5            1-{3-[p-1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-1-  
propenyl}-piperidin  
             1-{3-[p-1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-1-  
propenyl}-3,5-dimethyl-piperidin  
             4-{3-[p-1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-1-  
10 propenyl}-2,6-dimethyl-morpholin

Die Isolierung der Verbindungen der allgemeinen Formel IV  
ist nicht erforderlich. Sie werden ohne Aufarbeitung entweder  
durch Zugabe von Ameisensäure, oder durch Hydrierung direkt in  
15 Verbindungen der allgemeinen Formel VII,b überführt.

Die Verbindungen der Formel I besitzen fungicide Wirkung  
und können dementsprechend zur Bekämpfung von Fungi in der  
Landwirtschaft und im Gartenbau Verwendung finden. Die Ver-  
20 bindungen eignen sich besonders zur Bekämpfung von echten Mehl-  
taupilzen wie beispielsweise Erysiphe graminis (Getreidemehl-  
tau), Erysiphe cichoracearum (Gurkenmehltau), Podosphaera  
leucotricha (Apfelmehltau), Sphaerotheca pannosa (Rosenmehltau),  
Oidium tuckeri (echter Rebmehltau); Rostkrankheiten wie bei-  
25 spielsweise solche der Gattungen Puccinia, Uromyces und  
Hemileia insbesondere Puccinia graminis (Getreideschwarzrost),  
Puccinia coronata (Haferkronenrost), Puccinia sorghi (Maisrost),  
Puccinia striiformis (Getreidegelbrost), Puccinia recondita  
(Getreidebraunrost), Uromyces fabae und appendiculatus (Busch-  
30 bohnenroste) sowie gegen Hemileia vastatrix (Kaffeerost) und  
Phragmidium mucronatum (Rosenrost).

Ferner wirken verschiedene dieser Verbindungen auch gegen  
folgende phytopathogenen Pilze:

35



1           Ustilago avenae (Flugbrand), Venturia inaequalis (Apfel-  
          schorf), Cercospora arachidicola (Erdnuss-Blattfleckenkrank-  
          heit), Ophiobolus graminis (Getreide-Fusskrankheit), Septoria  
5           norum (Getreideblatt- und Spelzbräune) oder Marssonina rosae  
          (Rosen-Sternrusstau). Einzelne Substanzen aus dieser Verbindungs-  
          klasse besitzen ausgeprägte Nebenwirkungen gegen verschiedene  
          Species folgender Gattungen: Rhizoctonia, Tilletia, Helmin-  
          thosporium sowie auch teilweise gegen Peronospora, Coniophora,  
10           Lenzites, Corticium, Thielaviopsis und Fusarium.

10           Ausserdem wirken Verbindungen der Formel I auch gegen  
          phythopathogene Bakterien wie beispielsweise Xanthomonas  
          vesicatoria, Xanthomonas oryzae und andere Xanthomonaden sowie  
15           auch gegen verschiedene Arten von Erwinia, z.B. Erwinia  
          tracheiphila.

          Gewisse Verbindungen der Formel I wirken auch als Insekti-  
          zide und Akarizide, wobei sich zum Teil auch Insektenwuchs-  
          regulatorische Effekte und anti-feedant-Wirkungen zeigen. So  
20           erbrachte z.B. 1-{3-[p-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-  
          2-methyl-propyl}-3,4-dimethyl-piperidin im Larvizid-Test mit  
          Adoxophyes orana in einer Dosierung von  $10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup> eine  
          Wirkung von 100%.

25           Wie aus den nachstehenden biologischen Beispielen  
          hervorgeht, wirken die Verbindungen der Formel I unter  
          Gewächshausbedingungen bereits bei einer Konzentration von 5  
          mg bis 500 mg Wirksubstanz pro Liter Spritzbrühe. Im Freiland  
          werden vorteilhaft Konzentrationen von 100 g bis 2500 g Wirk-  
30           substanz der Formel I pro Hektar und Behandlung zur Anwendung  
          gebracht. Beispielsweise wird zur erfolgreichen Getreidemehl-  
          taubekämpfung eine Konzentration von 200 g bis 1000 g,  
          vorzugsweise 200 g bis 600 g Wirksubstanz pro Hektar und  
          Anwendung mit Vorteil benützt. Zur Getreiderostbekämpfung  
35           werden vorzugsweise Konzentrationen von 500 g bis 2500 g,  
          besonders bevorzugt hinsichtlich der wirksamsten Vertreter  
          500 g bis 2000 g Wirksubstanz pro Hektar und Anwendung  
          eingesetzt.

008822/0761

1 Ein Teil der Verbindungen der Formel I zeichnet sich durch  
hohe systemische Wirkungsentfaltung aus. Durch Sekundärver-  
teilung der Wirksubstanz (Gasphasenwirkung) können auch nicht  
behandelte Pflanzenteile geschützt werden.

5 Für praktische Zwecke können die Verbindungen der Formel I  
als für Wirbeltiere weitgehend ungiftig qualifiziert werden.  
Die Toxizität der Verbindungen der Formel I liegt im Durchschnitt  
10 oberhalb 1000 mg pro kg Körpergewicht beim akuten Toxizitäts-  
test an der Maus. Einzelne Vertreter zeigen LD<sub>50</sub>-Werte an der  
Maus zwischen 400 und 1000 mg pro kg Körpergewicht, andere Ver-  
treter zeigen LD<sub>50</sub>-Werte, die zwischen 1000 und 10'000 mg pro  
kg Körpergewicht im akuten Toxizitätstest an der Maus liegen.

15 Die nachstehend beschriebenen biologischen Versuche  
illustrieren die Wirkung der Verbindungen der Formel I und  
die Resultate sind in den Tabellen zusammengefasst.

a) Erysiphe graminis

20 30-40 Gerstenkeimlinge der Sorte HERTA (verteilt auf 2  
Töpfe mit 7 cm Durchmesser) wurden jeweils im Einblattstadium  
mit einer wässrigen Dispersion der Testsubstanz (wie allgemein  
üblich aufbereitet als Spritzpulver) allseitig gründlich be-  
sprüht und anschliessend bei 22-26°C, 80% rel. Luftfeuchtig-  
25 keit und einer Photoperiode von 16 Stunden im Gewächshaus  
weiterkultiviert. Die Infektion erfolgte 2 Tage nach der Be-  
handlung durch Bestäuben der Versuchspflanzen mit Konidien von  
Erysiphe graminis. 7 Tage nach der Infektion wurde die durch  
Erysiphe graminis befallene Blattfläche in % gegenüber der-  
30 jenigen der infizierten, nicht behandelten Kontrolle ermittelt.  
Die Resultate sind in Tabelle I zusammengefasst.

35

1      b)    Puccinia coronata

30-40 Haferkeimlinge der Sorte FLAEMINGSKRONE (verteilt  
auf 2 Töpfe mit 7 cm Durchmesser) wurden jeweils im Einblatt-  
stadium mit einer wässrigen Dispersion der Testsubstanz (wie  
5 allgemein üblich aufbereitet als Spritzpulver) allseitig gründ-  
lich besprüht und anschliessend in einer Klimakabine bei 17°C,  
70-80% rel. Luftfeuchtigkeit und einer Photoperiode von 16 Stun-  
den weiterkultiviert. Nach 2 Tagen erfolgte die Infektion der  
Versuchspflanzen durch Besprühen mit in dest. Wasser suspen-  
10 dierten Uredosporen (300'000 Sporen/ml) von Puccinia coronata.  
Danach wurden die Pflanzen während 24 Stunden bei 20°C und  
einer Luftfeuchtigkeit von über 90% im Dunkeln inkubiert und  
anschliessend in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 22-  
26°C, einer rel. Luftfeuchtigkeit von 70% und einer Photo-  
15 periode von 18 Stunden überführt. Am 9. Tage nach der Infektion  
wurde die durch Puccinia coronata befallene Blattfläche in %  
gegenüber der infizierten, nicht behandelten Kontrolle er-  
mittelt. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengefasst.

20      c)    Venturia inaequalis

3 Apfelpflänzchen (verteilt auf 3 Töpfe mit 5 cm Durch-  
messer) aus Samen der Sorte GOLDEN DELICIOUS wurden im 4- bis  
5-Blattstadium mit einer wässrigen Dispersion der Testsubstanz  
(wie allgemein üblich aufbereitet als Spritzpulver) allseitig  
25 gründlich besprüht. Die behandelten Pflanzen wurden anschlies-  
send während 2 Tagen bei 17°C, 70-80% rel. Luftfeuchtigkeit  
und einer Photoperiode von 14 Stunden weiterkultiviert. Danach  
erfolgte die Infektion der Apfelsämlinge durch Besprühen mit in  
dest. Wasser suspendierten Konidien (200'000 Konidien/ml) von  
30 Venturia inaequalis. Nach der Infektion wurden die Pflanzen im  
Dunkeln während 48 Stunden bei 16-18°C und einer rel. Luft-  
feuchtigkeit von über 90% inkubiert und anschliessend in ein  
schattiertes Gewächshaus mit einer Temperatur von 22-26°C und  
einer rel. Luftfeuchtigkeit von über 80% überführt. Am 13. Tage  
35 nach der Infektion erfolgte die Ermittlung der durch Venturia  
inaequalis befallenen Blattfläche gegenüber der infizierten, nicht  
behandelten Kontrolle. Die Resultate sind in Tabelle II zusammen-  
gefasst.

809822/0751

2752096

Tabelle I

Substanz	Konzentration (in mg/l Spritzbrühe)	Wirkung (in %)	
		Erysiphe graminis	Puccinia coronata
1-{3-[p-(1,1-Diäthyl- propyl)-phenyl]-2- methyl-propyl}-piper- idin	500	100	-
	160	100	100
	50	97	50
	16	85	10
	5	55	0
1-{3-[p-(1,1-Diäthyl- propyl)-phenyl]-2- methyl-propyl}-3- methyl-piperidin	500	100	100
	160	100	100
	50	100	90
	16	95	10
	5	75	0
1-[3-(p-tert-Amyl- phenyl)-2-methyl-propyl]- -piperidin	500	100	100
	160	100	98
	50	100	87
	16	90	20
	5	85	10
1-[3-(p-tert-Amyl- phenyl)-2-methyl-propyl]- -3-methyl-piperidin	500	100	100
	160	100	100
	50	100	93
	16	95	40
	5	60	0
1-{3-[p-(1,1-Dimethyl- pentyl)-phenyl]-2- methyl-propyl}-piperidin	500	100	100
	160	100	35
	50	95	10
	16	85	0
	5	75	0
1-{3-[p-(1,1-Dimethyl- pentyl)-phenyl]-2- methyl-propyl}-3-methyl- piperidin	500	100	-
	160	100	100
	50	98	92
	16	85	80
	5	75	20

809822/0751

2752096

Substanz	Konzentration (im mg/l Spritzebrühe)	Wirkung (in %)	
		Erysiphe graminis	Puccinia coronata
4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin	500	100	100
	160	95	95
	50	93	70
	16	85	10
	5	65	0
1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-piperidin	500	100	100
	160	95	100
	50	85	98
	16	80	60
	5	65	0
1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-piperidin	500	100	-
	160	95	98
	50	85	93
	16	65	65
	5	60	0
1-[3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin	500	100	-
	160	98	100
	50	80	30
	16	75	10
	5	55	0
1-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin	500	-	100
	160	100	98
	50	90	45
	16	40	20
	5	5	0
4-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin	500	-	100
	160	98	100
	50	85	50
	16	20	10
	5	0	0

809822/0751

2752096

Substanz	Konzentration (in mg/l Spritzebrühe)	Wirkung (in %)	
		Erysiphe graminis	Puccinia coronata
4-[3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin	500	100	-
	160	100	100
	50	93	90
	16	85	20
	5	75	10
1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylbenzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin	500	-	100
	160	100	100
	50	95	100
	16	75	85
	5	70	65
1-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylbenzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin	500	100	100
	160	100	100
	50	98	100
	16	90	100
	5	85	97
4-[3-[p-( $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethylbenzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin	500	100	100
	160	100	100
	50	95	100
	16	95	98
	5	90	40

Tabelle II  
(*Venturia inaequalis*)

Substanz	Konzentration (in mg/l Spritzebrühe)	Wirkung (in %)
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)- 2-methyl-propyl]-piperidin	500 160 50 16 5	100 10 0 0 0
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)- 2-methyl-propyl]-3-methyl- piperidin	500 160 50 16 5	100 80 50 0 0
1-[3-[p-(1,1-Dimethyl- pentyl)-phenyl]-2-methyl- propyl]-piperidin	500 160 50 16 5	100 95 90 30 10
4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)- 2-methyl-propyl]-2,6-di- methyl-morpholin	500 160 50 16 5	100 100 90 50 10
4-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- benzyl)-phenyl]-2-methyl- propyl]-2,6-dimethyl- morpholin	500 160 50 16 5	100 100 100 90 70
4-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl- butyl)-phenyl]-2-methyl- propyl]-2,6-dimethyl- morpholin	500 160 50 16 5	100 100 95 50 30

1 Die Verwendung der erfindungsgemässen Mittel kann nach den  
im Pflanzenschutz üblichen Applikationsmethoden erfolgen. Ein  
Gemisch kann in geeigneten Lösungsmitteln gelöst, in Emulsionen  
oder Dispersionen übergeführt, oder auf geeignete Trägerstoffe  
5 aufgebracht werden. Ausser den inerten Verteilungsmitteln kann  
man der Mischung auch noch konventionelle insektizide, akari-  
zide, bakterizide und/oder andere fungizide Verbindungen zu-  
setzen, so dass man Pflanzenschutzmittel mit einer grossen  
Wirkungsbreite erhält. Genannt seien beispielsweise:  
10 O,O-Dimethyl-S-(1,2-dicarbäthoxyäthyl)-dithiophosphat,  
O,O-Diäthyl-O-(p-nitrophenyl)-thiophosphat,  $\gamma$ -Hexachlorcyclo-  
hexan, 2,2-bis-(p-Aethylphenyl)-1,1-dichloräthan, p-Chlor-  
benzyl-p-chlorphenyl-sulfid, 2,2-bis-(p-Chlorphenyl)-1,1,1-  
trichloräthanol, Zink-äthylen-bisdithiocarbamat, N-Trichlor-  
15 methyl-thiotetrahydrophthalimid, Schwefel usw.

Zur Herstellung von pulverförmigen Präparaten kommen ver-  
schiedene inerte pulverförmige Trägerstoffe in Frage, wie z.B.  
Kaolin, Bentonit, Talkum, Schlämmerkide, Magnesiumcarbonat  
20 oder Kieselgur. Die aktiven Komponenten werden mit solchen  
Trägerstoffen vermischt, z.B. durch Zusammenmahlen; oder man  
imprägniert den inerten Trägerstoff mit einer Lösung der akti-  
ven Komponenten und entfernt dann das Lösungsmittel durch  
Abdunsten, Erhitzen oder durch Absaugen unter vermindertem  
25 Druck. Solche pulverförmige Präparate können als Stäubemittel  
mit Hilfe der üblichen Verstäubergeräte auf die zu schützenden  
Pflanzen aufgebracht werden. Durch Zusatz von Netz- und/oder  
Dispergiermitteln kann man solche pulverförmige Präparate mit  
Wasser leicht benetzbar machen, so dass sie in Form von  
30 wässerigen Suspensionen als Spritzmittel anwendbar sind.

Zur Herstellung emulgierbarer Konzentrate können die  
aktiven Stoffe beispielsweise mit einem Emulgiermittel gemischt  
oder auch in einem inerten Lösungsmittel gelöst und mit einem  
35 Emulgator gemischt werden. Durch Verdünnen solcher Konzentrate  
mit Wasser erhält man gebrauchsfertige Emulsionen.



1 Die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I sind teil-  
weise auf Grund ihrer fungistatischen und fungiziden Wirkung  
auch geeignet zur Bekämpfung von Infektionen, die durch Pilze  
und Hefen hervorgerufen werden, beispielsweise der Genera  
5 Candida, Trichophyten oder Histoplasma. Sie sind insbesondere  
wirksam gegen Candida-Arten wie Candida albicans und eignen sich  
vorzugsweise zur lokalen Therapie oberflächlicher Infektionen  
der Haut und der Schleimhäute, insbesondere des Genitaltraktes,  
beispielsweise Vaginitis, speziell verursacht durch Candida.  
10 Die Applikationsform der Wahl ist die lokale, so dass die Wirk-  
stoffe als therapeutisch aktive Präparate in Form von Salben,  
Zäpfchen, Suppositorien, Ovula oder anderen geeigneten Formen  
zur Anwendung kommen können.

15 Die Herstellung der pharmazeutischen Präparate kann in an  
sich bekannter Weise durch Vermischen der Wirkstoffe mit  
üblichen organischen oder anorganischen inerten Trägermaterialien  
und/oder Hilfsstoffe, wie Wasser, Gelatine, Milchzucker, Stärke,  
Magnesiumstearat, Talk, pflanzliche Öle, Polyalkylenglykole,  
20 Vaseline, Konservierungs-, Stabilisierungs-, Netz- oder Emul-  
giermittel, Salze zur Veränderung des osmotischen Druckes oder  
Puffer, erfolgen.

Die Dosierung erfolgt nach individuellen Erfordernissen,  
25 jedoch dürfte eine Applikation von täglich 1-2 Tabletten die  
100 mg Wirkstoff enthalten während weniger Tage eine bevor-  
zugte Dosierung darstellen. Die Salben enthalten zweckmässiger-  
weise 0,3%-5%, vorzugsweise 0,5%-2%, besonders bevorzugt 0,5-  
1% an Wirkstoff. Die nachstehenden Versuchsberichte und die  
30 in Tabelle III angegebenen Resultate geben dem Fachmann eben-  
falls die notwendige Information für die Dosierung der Wirk-  
stoffe.

a) Test: Candida albicans in vitro

35 Methode: Eine standardisierte Suspension der Hefeform von  
Candida albicans Stamm H 29 (ca. 300 Zellen/5 ml, das fünfzig-

809822/0751

1 fache der zum Angehen der Kultur notwendigen geringsten Keim-  
zahl) wird gleichzeitig mit geeigneten Präparatlösungen in ver-  
flüssigten und auf 50°C abgekühlten Agarnährboden nach Rowley  
5 und Huber eingegossen. Lösung der Präparate in Wasser oder  
Polyäthylenglykol (Carbowax 400). Präparate, die weder in Wasser  
noch in Polyäthylenglykol löslich sind, werden fein suspendiert.  
Endkonzentrationen der Präparate im Nährboden 100, 10 und 1  
mcg/ml Endkonzentration von Polyäthylenglykol 5%. 7 Tage Be-  
brütung bei 37°C.

10

Auswertung: Ablesung des Pilzwachstums mit blossem Auge.

Resultate: Angabe der minimalen Präparatkonzentration in  
mcg/ml, die das Wachstum des Pilzes vollständig verhindert  
15 (MHC). Die Resultate sind für einige Beispiele in der nach-  
stehenden Tabelle III zusammengefasst.

b) Test: Trichophyton mentagrophytes in vitro

20 Methode: Eine standardisierte Suspension der Hefeform von  
Konidien (Sporen) von Trichophyton mentagrophytes Stamm 109  
(ca. das Fünffachfache der zum Angehen der Kultur notwendigen  
geringsten Keimzahl) wird gleichzeitig mit geeigneten Präparat-  
lösungen in verflüssigten und auf 50°C abgekühlten Agarnähr-  
25 boden nach Rowley und Huber eingegossen. Lösung der Präparate in  
Wasser oder Polyäthylenglykol (Carbowax 400). Präparate, die  
weder in Wasser noch in Polyäthylenglykol löslich sind, werden  
fein suspendiert. Endkonzentrationen der Präparate im Nährboden  
100, 10, 1, 0,1 und 0,01 mcg/ml. Endkonzentration von Polyäthy-  
30 lenglykol 5%. 7 Tage Bebrütung bei 37°C.

Auswertung: Ablesung des Pilzwachstums mit blossem Auge.

Resultate: Angabe der minimalen Präparatkonzentration in  
35 mcg/ml, die das Wachstum des Pilzes vollständig verhinert  
(MHC). Die Resultate sind für einige Beispiele in der nach-  
stehenden Tabelle III zusammengefasst.

1 c) Test: Histoplasma capsulatum in vitro

5 Methode: Eine standardisierte Suspension der Hefeform von Histoplasma capsulatum Stamm Hist 2 (ca. das Fünffzigfache der zum Angehen der Kultur notwendigen geringsten Keimzahl) wird gleichzeitig mit geeigneten Präparatlösungen in verflüssigten und auf 50°C abgekühlten Agarnährboden nach Rowley und Huber eingegossen. Lösung der Präparate in Wasser oder Polyäthylenglykol (Carbowax 400). Präparate, die weder in Wasser noch in 10 Polyäthylenglykol löslich sind, werden fein suspendiert. Endkonzentration der Präparate im Nährboden 100, 10, 1, 0,1 und 0,01 mcg/ml. Endkonzentration von Polyäthylenglykol 5%. 12 Tage Bebrütung bei 28°C.

15 Auswertung: Ablesung des Pilzwachstums mit blossem Auge.

Resultate: Angabe der minimalen Präparatkonzentration in mcg/ml, die das Wachstum des Pilzes vollständig verhinert (MHC). Die Resultate sind für einige Beispiele in der nach- 20 stehenden Tabelle III zusammengefasst.

25

30

35

Tabelle III

Substanz	MHC (µg/ml)		
	Candida albicans	TRICHOPHYTON mentagr.	HISTOPLASMA capsulatum
1-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin	10	1	1
1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin	10	0,01	0,01
1-[3-[p-(α,α-Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin	10	1	0,01
4-[3-[p-(α,α-Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin	0,01	1	0,01
4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin	1	0,1	0,1
1-[3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin	1	0,1	0,01
1-[3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin	1	1	0,01
1-[3-[p-(α,α-Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin	1	1	0,01
1-[3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin	10	1	0,1

MHC = minimale Hemmkonzentration  
Die angegebenen Werte stellen grösstenteils Maximalwerte dar,  
d.h. die minimale Hemmkonzentration kann tiefer liegen.

Die Wirkstoffe der Formel I zeigen die vorstehend beschriebene  
antimykotische Wirkung ebenfalls in "in vivo"-Versuchen.

Die nachstehenden Beispiele illustrieren die Erfindung.  
Alle Temperaturen sind in °C angegeben.

I. Herstellung des in den biologischen Versuchen verwendeten  
Spritzpulvers und weiterer Formulierungen:

5 1. Spritzpulver für alle Verbindungen der Formel I

Beispiel 1

		w/w %	*
	Wirkstoff	25,0	
	a) Silcasil S (BAYER)	25,0	
	b) Tylose MH 1000 (HOECHST)	1,0	
10	Na-oleat	2,0	
	c) Imbentin N-52 (KOLB)	3,0	
	d) Ekapersol N (UGINE-KUHLMANN)	10,0	
	Kaolin B 24	34,0	
		<u>100,0</u>	

- 15 a) feinteilige hydratisierte Kieselsäure  
b) Methylhydroxyäthylcellulose  
c) Nonylphenol-Aethylenoxid-Addukt  
d) Na-Salz der Dinaphthylmethandisulfosäure

20 Die festen Wirkstoffe werden mit Silcasil S vermischt  
bzw. flüssige Wirkstoffe auf Silcasil S aufgezogen. Die übrigen  
Zuschlagsstoffe werden zugegeben und das Ganze in einer ge-  
eigneten Vorrichtung homogen vermischt. Das entstandene Pulver  
wird nun in einem geeigneten Mahlaggregat (z.B. Stiftenmühle,  
25 Hammermühle, Kugelmühle, Luftstrahlmühle etc.) feingemahlen  
und hernach nochmals gemischt.

1 2. Saatbeizmittel für alle Verbindungen der Formel I

Beispiel 2

		<u>% w/w</u>
5	Wirkstoff	20,0
	Ca-silikat	20,0
	Rotes Eisenoxidpigment	8,0
	Roter Xanthen-Farbstoff (Color Index: Solvent Red 49)	0,5
10	Stärkehydrolysat-Pulver (Dextrin)	2,0
	Sulfitzellstoffablauge-Pulver	3,2
	Na-Butylnaphthylsulfonat	2,0
	Kaolin b 24	<u>44,3</u>
		<u>100,0</u>

15

Der feste Wirkstoff wird mit Calciumsilikat vermischt bzw. flüssiger Wirkstoff auf Calciumsilikat aufgezogen. Die übrigen Zuschlagsstoffe werden zugegeben und das Ganze gemischt und gemahlen (vgl. Beispiel 1). Das vorliegende rote  
20 Pulver kann tel quel als Trockenbeizmittel oder mit Wasser verdünnt als Nassbeizmittel für Saatgut verwendet werden.

3. Emulgierbare Konzentrate für lösliche Verbindung der Formel I

25

Beispiel 3

		<u>g/L</u>
30	Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin usw.)	500
	Ricinusöl-Aethylenoxid-Addukt	100
	Ca-Salz der Dodecylbenzolsulfonsäure	50
	Aromatisches Lösungsmittel (Gemisch von C <sub>10</sub> -Alkylbenzolen)	ad 1000 ml
35		

1 Der Wirkstoff wird in einem Anteil des aromatischen  
Lösungsmittels gelöst, hernach die übrigen Zuschlagsstoffe  
zugesetzt, gelöst und mit dem Lösungsmittel zur Marke gestellt.  
Das vorliegende Produkt wird zur Herstellung der gebrauchsfertigen  
5 Spritzbrühe in Wasser gegeben, wobei eine für Stunden  
stabile Emulsion (O/W) entsteht.

4. Wasserlösliche Konzentrate für wasserlösliche Verbindungen  
der Formel I

10

Beispiel 4

	g/L
Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl- phenyl)-2-methyl-propyl]- 15 piperidin-1-oxid usw.)	250
Isopropanol	300
Wasser, entionisiert	ad 1000 ml

20 Der Wirkstoff wird in Isopropanol gelöst und mit Wasser  
zur Marke gestellt. Dieses bis -5°C kältestabile Konzentrat  
kann zur Herstellung der gebrauchsfertigen Spritzbrühe mit  
Wasser entsprechend verdünnt werden, wobei eine molekulardis-  
perse Lösung entsteht.

25

Beispiel 5

	g/L
Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl- phenyl)-2-methyl-propyl]- 30 piperidin-1-oxid usw.)	250
Dispersion eines Copolymeren Vinyl- acetat/Aethylen, Festkörper- gewicht ca. 50%	50
Wasser, entionisiert	ad 1000 ml

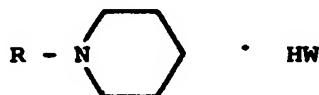
35 Der Wirkstoff wird in einem Anteil Wasser gelöst, hierauf  
die Copolymer-Dispersion zugeführt und mit Wasser zur Marke  
gefüllt. Die entstandene homogene Dispersion kann mit der ent-

1       sprechenden Menge Wasser zur gebrauchsfertigen Spritzbrühe  
verdünnt werden. Die Copolymer-Dispersion verleiht der Brühe  
eine bessere Haftung auf den oberirdischen Pflanzenteilen.

5       5.   Formulierungen für Verbindungen der Formel I mit einem  
protonisierbaren Stickstoff

Dieser Formulierungstyp enthält Salze und Molekül- und  
Additionsprodukte der erfindungsgemässen Substanzen, z.B.

10



15       wobei HW eine Säure oder ein Säuregemisch bedeutet, welche bzw.  
welches vorzugsweise einen pK-Wert von < 5,0 aufweist.

In Frage kommen vorzugsweise organische Säuren, welche  
Salze bilden, die in Wasser, in Gemischen von Wasser mit  
wasserlöslichen Lösungsmitteln und in nicht polaren Lösungs-  
20       mitteln löslich sind.

Die Herstellung der Salze erfolgt vorzugsweise in situ  
bei der Formulierung der erfindungsgemässen Wirkstoffe durch  
Zugabe der stöchiometrischen Mengen der Formel HW in Anwesen-  
25       heit von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder festen  
Trägerstoffen bei üblichen Temperaturen.

Beispiel 6

		<u>g/L</u>
30	Wirkstoff (z.B. 4-[3-(p-tert-Amyl- phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6- dimethyl-morpholin)	250
	Essigsäure (100%) (pK: 4,75)	35
	Milchsäure (90%) (pK: 3,08)	25
35	Isopropanol	300
	Wasser, entionisiert	ad 1000 ml



1. Isopropanol wird vorgelegt und der Wirkstoff darin gelöst. Unter Rühren werden die Milch- und die Essigsäure zugegeben, wobei eine relativ starke Wärmetönung entsteht. Mit Wasser wird zur Marke aufgefüllt. Die entstandene klare, praktisch farblose Lösung (ein wasserlösliches Konzentrat) kann mit Wasser zu einer gebrauchsfertigen Spritzbrühe verdünnt werden.

Beispiel 7

10		<u>g/L</u>
	Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin	250
	Methansulfonsäure	84
15	Wasser, entionisiert	ad 1000 ml

- Ein Teil des Wasser wird vorgelegt und unter Rühren tropfenweise die Methansulfonsäure zugegeben, wobei eine sehr starke Wärmetönung entsteht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die entstandene klare, schwach gelbliche Lösung (ein wasserlösliches Konzentrat) kann mit Wasser zu einer gebrauchsfertigen Spritzbrühe verdünnt werden.

Beispiel 8

25		<u>g/L</u>
	Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin	250
30	Bis-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure	140
	Tensiofix BS (Emulgator)	100 (*)
	Aromatisches Lösungsmittel (Gemisch von C <sub>10</sub> -Alkylbenzolen)	ad 1000 ml

- 35 (\*) Produkt der Firma TENSIA, Liège, Belgien: Gemisch aus Nonylphenol-Aethylenoxid-Addukten, Dodecylbenzolsulfonsäure-Calzium-Salz und Lösungsmittel

1 Der Wirkstoff wird in einem Teil des benötigten aroma-  
tischen Lösungsmittels gelöst und hierauf die Bis-(2-äthyl-  
hexyl)-phosphorsäure tropfenweise eingeührt, wobei eine  
Wärmetönung entsteht. Die noch warme Mischung wird mit dem  
5 Emulgator versetzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur  
mit dem aromatischen Lösungsmittel zur Marke gestellt. Zur  
Herstellung der gebrauchsfertigen Spritzbrühe wird das vor-  
liegende Produkt (ein emulgierbares Konzentrat) in Wasser  
eingeührt, wobei eine Emulsion (O/W) entsteht.

10

Beispiel 9

		<u>g/L</u>
15	Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl- phenyl)-2-methyl-propyl]- piperidin	250
	Phosphorsäuremono- und -diester aus Nonylphenolpolyglycoläther	386
	Dimethylformamid	200
20	1,1,1-Trichloräthan	ad 1000 ml

Der Wirkstoff wird in Dimethylformamid gelöst und hierauf  
der Phosphorsäureester tropfenweise eingeührt, wobei eine  
merkliche Wärmetönung entsteht. Nach dem Abkühlen wird mit  
25 1,1,1-Trichloräthan zur Marke gefüllt. Zur Herstellung der  
fertigen Spritzbrühe wird das vorliegende Produkt (ein emul-  
gierbares Konzentrat) in Wasser eingeührt, wobei eine für  
Stunden stabile Emulsion (O/W) entsteht.

30 Ein typisches Merkmal dieser Formulierung ist die Ver-  
wendung einer tensioaktiven Säure, welche den Zusatz eines  
Emulgators überflüssig macht.

35

1

Beispiel 10

		<u>w/w %</u>
	Wirkstoff (z.B. 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-	
5	piperidin	25,0
	Sulfaminsäure	9,0
	Silcasil S	25,0
	Mischung aus 85% Na-Dioctylsulfo-	
	succinat und 15% Na-benzoat	1,0 (*)
10	Diammoniumhydrogenphosphat	40,0

(\*) Produkt (Aerosol OT-B) der American Cynamid;  
US-Pat. No. 2.441.341

15

Der Wirkstoff wird mit Silcasil S vermischt, wobei ein trockenes Pulver entsteht. Hierauf werden die restlichen Zuschlagsstoffe beigemischt und das Ganze in einem geeigneten Mahlaggregat (vgl. Beispiel 1) feingemahlen. Zur Herstellung der fertigen Spritzbrühe wird das vorliegende Produkt (ein

20

wasserlösliches Pulver) mit Wasser verdünnt.

## II. Herstellung der Wirkstoffe:

### Beispiel 11

21,8 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd und  
11,3 g Piperidin werden in 15 ml Toluol in einem Wasserab-  
scheider unter Stickstoffbegasung bis zur Beendigung der  
Wasserabspaltung (6 Stunden) am Rückfluss erhitzt. Anschlies-  
send werden bei Raumtemperatur unter Rühren 6,9 g Ameisensäure  
zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur auf 36-40°C steigt  
und danach das Gemisch 2 Stunden auf 75°C erhitzt. Zur er-  
kalteten Reaktionslösung werden 50 ml 2n Salzsäure gegeben,  
die Toluollösung abgetrennt, die wässrig-salzsaure Lösung mit  
40 ml 6n Natronlauge alkalisch gestellt und das Produkt mit  
Aether extrahiert. Die vereinigten Aetherextrakte werden mit  
Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.  
Durch Destillation wird reines 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-  
methyl-propyl]-piperidin vom Siedepunkt 160°C/0,15 Torr er-  
halten.

### Beispiel 12

230 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd  
und 137 g 2,6-Dimethylmorpholin, werden in 1000 ml Toluol in einem  
Wasserabscheider unter Stickstoffbegasung 16 Stunden bis zur  
Beendigung der Wasserabspaltung am Rückfluss erhitzt. Bei  
Raumtemperatur werden unter Stickstoffbegasung 17,5 g 5%  
Palladium auf Kohle zugegeben und anschliessend bis zur Be-  
endigung der Wasserstoffaufnahme hydriert, vom Katalysator  
abfiltriert und das Toluol am Vakuum abgedampft. Durch Destil-  
lation des Rückstandes wird reines 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-  
2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin vom Siedepunkt 134°C/  
0.036 Torr erhalten.

In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin, Sdp. 164°C/0,15 Torr,
- 5    - 3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 130°C/0,055 Torr,
- 10   - 3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin, Sdp. 104°C/0,09 Torr,
- 3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3-methyl-piperidin, Sdp. 119°C/0,09 Torr,
- 15   - 3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin, Sdp. 105-110°C/0,028 Torr,
- 20   - 3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-[3-(p-Isobutyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 92-95°C/0,024 Torr,

- 3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-(3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-piperidin, Sdp. 135-136°C/0,035 Torr,
- 5    - 3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-(3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-3-methyl-piperidin, Sdp. 132-133°C/0,035 Torr,
- 10   - 3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-(3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-piperidin, Sdp. 158°C/0,07 Torr,
- 15   - 3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-(3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl)-3-methyl-piperidin, Sdp. 132°C/0,05 Torr,
- 3-p-Biphenyl-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-(3-p-Biphenyl-2-methyl-propyl)-piperidin, Sdp. 149-151°C/0,02 Torr,
- 20   - 3-p-Biphenyl-2-methyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-(3-p-Biphenyl-2-methyl-propyl)-3-methyl-piperidin, Sdp. 154-155°C/0,02 Torr,

- 1 - 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propyl]-piperidin, Sdp. 107-110°C/0,02 Torr,
- 5 - 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propyl]-3-methyl-piperidin, Sdp. 119-122°C/0,022 Torr,
- 10 - 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-isopropyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-3-methyl-butyl]-piperidin, Sdp. 107-108°C/0,02 Torr,
- 15 - 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-isopropyl-propionaldehyd mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-3-methyl-butyl]-3-methyl-piperidin, Sdp. 110-115°C/0,02 Torr,
- 20 - 2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decanal mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decyl]-piperidin, Sdp. 150-153°C/0,023 Torr,
- 25 - 2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decanal mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[2-(p-tert-Butyl-benzyl)-decyl]-3-methyl-piperidin, Sdp. 147-152°C/0,023 Torr,
- 30 - 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 3,5-Dimethyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-3,5-dimethyl-piperidin, Sdp. 135°C/0,05 Torr,
- 35 - 3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-piperidin, Sdp. 137°C/0,05 Torr,
- 35 - 3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-[3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl]-2,6-Dimethyl-morpholin, Sdp. 143°C/0,05 Torr,

- 1 - 3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit Piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-(1,2-Dimethyl-  
propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piperidin, Sdp. 106°C/  
0,04 Torr,
- 5 - 3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-{3-[p-(1,2-  
Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-2,6-dimethyl-  
morpholin, Sdp. 110°C/0,04 Torr,
- 10 - 3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-(1-Iso-  
propyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piperidin,  
Sdp. 117°C/0,08 Torr,
- 15 - 3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-{3-  
[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-2,6-  
dimethyl-morpholin, Sdp. 120°C/0,08 Torr,
- 20 - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit Piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-  
benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piperidin, Sdp. 162°C/  
0,03 Torr,
- 25 - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit 3-Methyl-piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -  
Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-3-methyl-piperidin,  
Sdp. 167°C/0,04 Torr,
- 30 - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -  
Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-2,6-dimethyl-  
morpholin, Sdp. 162°C/0,04 Torr,
- 35



- 1 - 3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-methyl-  
propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-(2-  
Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-  
piperidin, Sdp. 175°C/0,035 Torr,
- 5 - 3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-methyl-  
propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung  
das 4-{3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-  
methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 165°C/0,035 Torr,
- 10 - 3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-(1-Propyl-  
1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piperidin,  
Sdp. 137°C/0,035 Torr,
- 15 - 3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd mit 2,6-dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-{3-  
[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-2,6-  
dimethyl-morpholin, Sdp. 158°C/0,04 Torr,
- 20 - 3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd mit 3,5-Dimethyl-piperidin durch Hydrierung das 1-{3-  
[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-3,5-  
dimethyl-piperidin, Sdp. 144°C/0,04 Torr,
- 25 - 3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit Piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-  
methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piperidin, Sdp. 140°C/  
0,04 Torr,
- 30 - 3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd  
mit 3,5-Dimethyl-piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-(1-  
Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-3,5-dimethyl-  
piperidin, Sdp. 130°C/0,04 Torr,
- 35

- 1 - 3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-{3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 160°C/0,07 Torr,
- 5 - 3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 3-Aethyl-piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propyl]-3-Äthyl-piperidin, Sdp. 174°C/0,04 Torr,
- 10 - 3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-[3-(4-Biphenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-Dimethyl-morpholin, Sdp. 160°C/0,05 Torr,
- 15 - 3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit Piperidin durch Hydrierung das 1-[3-(4-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin, Sdp. 147°C/0,04 Torr,
- 20 - 3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd mit 2,6-Dimethyl-morpholin durch Hydrierung das 4-[3-(4-Benzyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 155°C/0,04 Torr.

### Beispiel 13

25 Zu einer Lösung von 45,2 g 3,5-Dimethyl-piperidin in 200 ml abs. Aether werden 62 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-allylbromid in 150 ml Aether getropft und 16 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das 3,5-Dimethyl-piperidin-Hydrobromid wird abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Die Aetherlösung wird mit 2n Salzsäure extrahiert und mit 50%iger Natronlauge alkalisch gestellt. Die alkalisch-wässrige Lösung wird erneut mit Aether extrahiert, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch Destillation wird reines 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-3,5-dimethyl-piperidin, Sdp. 155°C/0,04 Torr, erhalten.

35

1 In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 5 - 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-allylbromid und 2,6-Dimethyl-morpholin das 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 152°C/0,05 Torr,
- 10 - 3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-allylbromid und Piperidin das 1-[3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyl]-piperidin, Sdp. 165°C/0,01 Torr,
- 15 - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-allylbromid und 3,5-Dimethyl-piperidin das 1-[3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-2-propenyl]-3,5-dimethyl-piperidin, Sdp. 176-178°C/0,04 Torr,
- 20 - 3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-allylbromid und Piperidin das 1-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-piperidin, Sdp. 110-118°C/0,023 Torr,
- 25 - 3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-allylbromid und 2,6-Dimethyl-morpholin das 4-[3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-2-propenyl]-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 120-127°C/0,029 Torr.

Beispiel 14

25

Zu einer Lösung von 4,5 g 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-2-propenyl]-2,6-dimethyl-morpholin in 125 ml Alkohol werden 1,8 ml 32%ige Salzsäure und anschliessend 1,5 g 5% Palladium auf Kohle gegeben und hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator filtriert, mit 200 ml 10%iger Natronlauge versetzt und mit Aether extrahiert. Die vereinigten Aetherextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Destillation erhält man

30 reines 4-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-propyl]-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp. 145°C, 0,05 Torr.

35

1 In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 5 - 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-2-propenyl}-  
3,5-dimethyl-piperidin durch Hydrierung das 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Di-  
methyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-propyl}-3,5-dimethyl-  
piperidin, Sdp. 178°C/0,04 Torr.

Beispiel 15

10 7 g Platindioxid und 7 g Aktivkohle werden in 500 ml Eis-  
essig aufgeschlämmt und vorhydriert. Anschliessend wird eine  
Lösung von 37,4 g 1-[3-(p-tert-Amyl -phenyl)-2-methyl-propyl]-  
piperidin in 1000 ml Eisessig und 67 ml Perchlorsäure zuge-  
geben und bei 25°C hydriert. Die Hydrierlösung wird vom Kataly-  
15 sator filtriert und das Filtrat mit 110 g Kaliumacetat, gelöst  
in 100 ml Wasser, versetzt. Das ausgefallene Kaliumperchlorat  
wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer einge-  
dampft. Der kristalline Rückstand wird mit 2n Natronlauge  
alkalisch gestellt, die freie Base mit 500 ml Aether extrahiert,  
20 mit Wasser neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und  
eingedampft. Durch Destillation wird reines 1-[3-(4-tert-Amyl-  
cyclohexyl)-2-methyl-propyl]-piperidin, Sdp. 128-132°C/  
0,04 Torr, erhalten.

25 In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 1-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-piper-  
idin das 1-{3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-cyclohexyl]-2-  
methyl-propyl}-piperidin, Sdp. 156°C/0,04 Torr,  
30 - 4-{3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propyl}-2,6-  
dimethyl-morpholin das 4-{3-[4-(1-Cyclohexyl-1-methyl-äthyl)-  
cyclohexyl]-2-methyl-propyl}-2,6-dimethyl-morpholin, Sdp.  
145°C/0,03 Torr (Kugelrohr).

35

Beispiel 16

5 Zu einer Lösung von 5,8 g 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin in 20 ml Isopropanol tropft man bei 40°C 7,2 g 30%iges Wasserstoffperoxid zu und wiederholt diese  
10 Zugabe nach 24 Stunden. Nach 60-stündigem Nachrühren bei 40°C wird abgekühlt und der Ueberschuss an Wasserstoffperoxid durch Zugabe von Platin-Schwamm zerstört. Die Reaktionslösung wird abfiltriert, eingedampft, in 50 ml Wasser aufgenommen und mit Hexan extrahiert. Die wässrige Reaktionslösung wird anschlies-  
15 send eingedampft und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Man erhält reines 1-[3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl]-piperidin-1-oxid;  $n_D^{20}$ : 1,5180.

In den nachstehenden Beispielen wird die Herstellung der Ausgangsmaterialien beschrieben:

15

Beispiel 17

20 Zu einer Lösung von 1,56 g Kaliumhydroxid in 113 ml Methanol werden unter Stickstoffbegasung 162,2 g p-tert-Amyl-benzaldehyd zugegeben und anschliessend bei 40°C während 6 Stunden 48,8 g Propionaldehyd zugetropft. Anschliessend wird noch  
25 1 Stunde bei 40°C weitergerührt, 2 ml Essigsäure zugegeben und am Rotationsverdampfer eingengt. Die ölige Suspension wird in Aether aufgenommen, mit Wasser neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Durch Destillation wird reines 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-acrolein vom Siedepunkt 117-120°C/0,035 Torr, erhalten.

In analoger Weise erhält man aus:

- p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-benzaldehyd und Propionaldehyd das 3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein, Sdp. 107-112°C/0,05 Torr,
- 20 - p-(1,2-Dimethyl-propyl)-benzaldehyd und Propionaldehyd das 3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein, Sdp. 110°C/0,05 Torr,

- 1 - p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-benzaldehyd und Propionaldehyd  
das 3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
acrolein, Sdp. ca. 105-110°C/0,05 Torr (Kugelrohr),
- 5 - p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-benzaldehyd und Propionaldehyd das 3-  
[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein,  
Sdp. 167-177°C/0,05 Torr,
- 10 - p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-benzaldehyd und Propion-  
aldehyd das 3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-  
methyl-acrolein, Sdp. 143-148°C/0,04 Torr,
- 15 - p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-benzaldehyd und Propionaldehyd  
das 3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein,  
Sdp. 136°C/0,05 Torr,
- 20 - p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-benzaldehyd und Propionaldehyd das  
3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein,  
Sdp. 140-145°C/0,05 Torr,
- 25 - p-Benzyl-benzaldehyd und Propionaldehyd das 3-(p-Benzyl-  
phenyl)-2-methyl-acrolein, Sdp. 155°C/0,04 Torr,
- p-tert-Butyl-benzaldehyd und Decanal das 3-(p-tert-Butyl-  
phenyl)-2-octyl-acrolein, Sdp. 141-154°C/0,02 Torr und
- p-Phenyl-benzaldehyd und Propionaldehyd das 3-(p-Biphenyl)-  
2-methyl-acrolein, Smp. 95°C.

30

35

1

Beispiel 18

432,62 g 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-methyl-acrolein werden  
in 2500 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung portionenweise  
5 mit 38 g Natriumborhydrid versetzt. Anschliessend wird 2,5 Stunden  
bei Raumtemperatur nachgerührt, auf 2500 ml eiskalte 2n  
Salzsäure gegossen und mit Hexan erschöpfend extrahiert. Die  
vereinigten Hexanextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen,  
über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Vakuumdestilla-  
10 tion liefert reinen 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-allylalkohol,  
Sdp. 128-133°C/0,04 Torr.

Beispiel 19

15 72 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-allylalkohol und  
7,2 ml Pyridin in 500 ml n-Pentan werden auf -5°C abgekühlt. Bei  
dieser Temperatur werden unter Rühren während 2 Stunden 40,2 g  
Phosphortribromid in 500 ml n-Pentan zugetropft und 3 Stunden  
bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf  
20 500 g Eis gegossen und 30 Minuten verrührt, die Pentanphase ab-  
getrennt und die wässrige Phase mit n-Pentan nachextrahiert. Die  
vereinigten n-Pentanphasen werden mit gesättigter Natriumbi-  
carbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat  
getrocknet und eingedampft. Das resultierende, rohe 3-(p-tert-  
25 Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-allylbromid wurde ohne weitere Reini-  
gung umgesetzt, NMR: 60 Mc,  $\text{CDCl}_3$  + 1- $\text{CH}_2$  = 3,9 und 4,1 ppm (2s).

Anmerkung:

30 Substituierte Allylbromide der allgemeinen Formel II,a  
(vgl. Reaktionsschema A und B) sind thermisch instabil. Bei  
deren Destillation findet teilweise Zersetzung statt. Es ist  
deshalb vorteilhaft, die aus der Reaktion erhaltenen Allyl-  
bromide ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe einzusetzen.

35

1 In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 5 - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-allylalkohol  
das 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-allyl-  
bromid, NMR: 60 Mc,  $\text{CDCl}_3$  +  $1\text{-CH}_2$  = 3,96 und 4,16 ppm (2s),
- 3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-allylalkohol das 3-(p-Cyclo-  
hexyl-phenyl)-2-methyl-allylbromid, Sdp.  $152^\circ\text{C}/0,01$  Torr  
(Zers.) und
- 10 - 3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-allylalkohol das 3-(4-  
tert-Amyl-cyclohexyl)-2-methyl-allylbromid, Sdp.  $111\text{--}115^\circ\text{C}/$   
 $0,05$  Torr.

15

Beispiel 20

Eine Mischung von 46,3 g 4-tert-Amyl-cyclohexan-1-carbox-  
aldehyd, 92,3 g ( $\alpha$ -Carbäthoxy-äthyliden)-triphenyl-phosphoran  
und 7,6 g Benzoesäure in 250 ml Toluol wird 3,5 Stunden unter  
20 Stickstoffbegasung am Rückfluss erhitzt und das Toluol abge-  
dampft. Der ölige-kristalline Rückstand wird in 1600 ml Methanol-  
Wasser (4:1) gelöst und mit Hexan erschöpfend extrahiert. Die  
vereinigten Hexanextrakte werden mit Natriumcarbonatlösung und  
Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.  
25 Durch Destillation wird reiner 3-(4-tert-Amyl-cyclohexyl)-2-  
methyl-acrylsäure-äthylester, Sdp.  $113\text{--}115^\circ\text{C}/0,03$  Torr, erhalten.

In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 30 - p-Cyclohexyl-benzaldehyd den 3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-  
acrylsäure-äthylester, Sdp.  $150^\circ\text{C}/0,03$  Torr, Smp.  $42^\circ\text{C}$ .

35



1

Beispiel 21

Zu einer Lösung von 25,3 g Natrium in 1100 ml abs.  
Alkohol werden bei Raumtemperatur 261,8 g Triäthyl- $\alpha$ -  
5 phosphoniumpropionat zugetropft. Nach einer Rührdauer von 5 Min.  
werden 190,3 g p-tert-Amyl-acetophenon innert 15 Minuten zuge-  
tropft und 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Die erkaltete Reak-  
tionslösung wird eingedampft, auf Eis gegossen und mit Aether er-  
schöpfend extrahiert. Die vereinigten Aetherextrakte werden mit  
10 Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und ein-  
gedampft. Durch Destillation wird reiner 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-  
2,3-dimethyl-acrylsäure-äthylester erhalten, Sdp. 113°C/  
0,04 Torr,

15

In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-acetophenon den 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-  
benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-acrylsäure-äthylester,  
n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5492.

20

Beispiel 22

Zu einer Lösung von 85 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2,3-di-  
methyl-acrylsäure-äthylester in 400 ml abs. Toluol wird während  
25 90 Minuten bei 25-30°C 110 g einer 70%igen Natrium-dihydro-bis-  
(2-methoxyäthoxy)-aluminat-Lösung in Toluol zugetropft und an-  
schliessend 2 Stunden bei 40°C erwärmt. Dann wird auf -10°C ab-  
gekühlt, mit 300 ml 2n Natronlauge tropfenweise versetzt, die  
Toluolphase abgetrennt und die wässrig-alkalische Phase zweimal  
30 mit 300 ml Toluol nachextrahiert. Die vereinigten Toluolphasen  
werden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat ge-  
trocknet und eingedampft. Durch Destillation wird reiner 3-(p-  
tert-Amyl-phenyl)-2,3-dimethyl-allylalkohol, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5311, erhal-  
ten.

35

1 In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 5 - 3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-acrylsäure-äthylester den  
3-(p-Cyclohexyl-phenyl)-2-methyl-allylalkohol, Sdp. 140°C/  
0,01 Torr, Smp. 40,5°C,
- 10 - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-dimethyl-acrylsäure-  
äthylester den 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2,3-di-  
methyl-allylalkohol, GC: Retentionszeit 3,8 Min. (OV-1 3%,  
Gaschrom Q, 80/100 mesh, 3m x 3mm, Inj- und Säulen T = 250°C).

#### Beispiel 23

15 Zu einer auf -10°C gekühlten Mischung von 637 g p-tert-  
Amylbenzol, 211 g Titan-tetrachlorid und 3 g Borfluoridätherat  
lässt man unter Rühren während 1,5 Stunden eine Mischung von  
172 g  $\alpha$ -Methyl-allylidendiäacetat und 160 g p-tert-Amylbenzol  
zutropfen. Anschliessend wird 45 Minuten bei -10°C nachge-  
rührt, das Reaktionsgemisch zwecks Hydrolyse des Titan-tetra-  
20 chlorids auf ein Gemisch von 800 ml Eiswasser und 140 ml konz.  
Salzsäure gegossen, die organische Schicht abgetrennt, mit  
Wasser und 5%iger Natriumbicarbonatlösung neutral gewaschen,  
über Natriumsulfat getrocknet und der Ueberschuss an p-tert-  
Amylbenzol am Wasserstrahlvakuum abdestilliert. (Sdp. 108°C/  
25 20 Torr). Der Rückstand, rohes 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-  
1-propenyl-acetat, wird in 190 ml Methanol aufgenommen, mit  
einer Lösung von 80 g Kaliumcarbonat in 145 ml Wasser versetzt  
und unter intensivem Rühren bis zur vollständigen Verseifung  
am Rückfluss erhitzt. Das Methanol wird abdestilliert, die  
30 organische Phase abgetrennt und destilliert. Man erhält reinen  
3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd vom Sdp. 109-  
111°C/0,06 Torr.

35

1 In analoger Weise erhält man ausgehend von:

- 5 - p-Neopentyl-benzol und  $\alpha$ -Methyl-allylidendiacetat den 3-(p-Neopentyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd, Sdp. 92-94°C/  
0,04 Torr,
- 10 - p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-benzol und  $\alpha$ -Methyl-allylidendiacetat den 3-[p-(1,1-Dimethyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd, Sdp. 107-109°C/0,02 Torr,
- p-(1,1-Diäthyl-propyl)-benzol und  $\alpha$ -Methyl-allylidendiacetat den 3-[p-(1,1-Diäthyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd, Sdp. 107-111°C/0,025 Torr,
- 15 - p-tert-Butyl-benzol und  $\alpha$ -Aethyl-allylidendiacetat den 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-äthyl-propionaldehyd, Sdp. 97-99°C/  
0,03 Torr und
- 20 - p-tert-Butyl-benzol und  $\alpha$ -Isopropyl-allylidendiacetat den 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-isopropyl-propionaldehyd, Sdp. 113-115°C/0,03 Torr.

#### Beispiel 24

25 110 g 3-(p-tert- Amyl-phenyl)-2-methyl-acrolein, 4,75 g  
5% Palladium auf Kohle und 0,390 g Calciumhydroxid werden unter  
Stickstoffspülung vorgelegt und eine Lösung von 7,6 ml Wasser in  
285 ml Methanol zugegeben. Bei Raumtemperatur wird bis zur  
Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert, vom Katalysator ab-  
30 filtriert, eingedampft und der Rückstand destilliert. Es wird  
reiner 3-(p-tert- Amyl-phenyl)-2-methyl-propionaldehyd vom  
Siedepunkt 109-111°C/0,06 Torr erhalten.

35

1

In analoger Weise erhält man aus:

- 5       - 3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein den  
          3-[p-(1-Aethyl-1-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd, Sdp. 105°C/0,05 Torr,
- 10       - 3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein den  
          3-[p-(1,2-Dimethyl-propyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
Sdp. 80°C/0,04 Torr,
- 15       - 3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein  
den 3-[p-(1-Isopropyl-3-methyl-butyl)-phenyl]-2-methyl-  
propionaldehyd, Sdp. 95-100°C/0,05 Torr (Kugelrohr),
- 20       - 3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein den  
          3-[p-( $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
Sdp. 165-170°C/0,5 Torr,
- 25       - 3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-2-methyl-  
acrolein den 3-[p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-äthyl)-phenyl]-  
2-methyl-propionaldehyd, Sdp. 141-143°C/0,045 Torr,
- 30       - 3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein den  
          3-[p-(1-Propyl-1-methyl-pentyl)-phenyl]-2-methyl-propion-  
aldehyd, Sdp. 129-134°C/0,05 Torr,
- 35       - 3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-acrolein den  
          3-[p-(1-Cyclohexyl-1-methyl)-phenyl]-2-methyl-propionaldehyd,  
Sdp. 136-141°C/0,05 Torr,
- 3-(p-Benzyl-phenyl)-2-methyl-acrolein den 3-(p-Benzyl-phenyl)-  
2-methyl-propionaldehyd, Sdp. 149-154°C/0,04 Torr,
- 3-(p-tert-Butyl-phenyl)-2-octyl-acrolein den 3-(p-tert-Butyl-  
phenyl)-2-octyl-propionaldehyd, Sdp. 144-156°C/0,028 Torr,
- 3-(p-Biphenylyl)-2-methyl-acrolein den 3-(p-Biphenylyl)-2-  
methyl-propionaldehyd, Smp. 60-61°C.

1

Beispiel 25

70 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-allylalkohol werden  
in 700 ml Alkohol gelöst, unter Stickstoffbegasung mit 7 g 5%  
Palladium auf Kohle versetzt und bis zur Beendigung der Wasser-  
stoffaufnahme hydriert. Anschliessend wird vom Katalysator  
filtriert und der Alkohol abgedampft. Durch Destillation wird  
reines 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propanol, Sdp. 124-129°C/  
0,04 Torr erhalten.

10

Beispiel 26

32,2 g 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propanol werden  
während 2 Stunden bei 20-30°C zu 21,8 g Phosphortribromid ge-  
tropft und 16 Stunden stehen gelassen. Es wird anschliessend  
während 1,5 Stunden auf 55-60°C erhitzt, auf ca. 10°C abgekühlt  
und vorsichtig auf Eis gegossen, die wässrige Lösung mit Aether  
erschöpfend extrahiert, die vereinigten Aetherphasen mit gesät-  
tigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über  
Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch fraktionierte  
Destillation wird reines 3-(p-tert-Amyl-phenyl)-2-methyl-propyl-  
bromid, Sdp. 117-119°C/0,035 Torr erhalten.

III. Herstellung pharmazeutischer Präparate:

25

1. Vaginaltabletten

Beispiel 27

Vaginaltablette enthaltend

	Wirkstoff entsprechend Tabelle III	100 mg	50 mg
30	sek.-Calciumphosphat.2H <sub>2</sub> O	300 mg	400,0 mg
	STA-RX 1500 (direkt pressbare Stärke)	203 mg	261,5 mg
	Milchzucker (sprühgetrocknet)	100 mg	400,0 mg
	Polyvinylpyrrolidon K 90	30 mg	25,0 mg
	Zitronensäure (wasserfrei)	5 mg	5,0 mg
35	Magnesiumstearat	7 mg	6,0 mg
		745 mg	695,0 mg

1            2. Salben

Beispiel 28

5            Salbe für topische Applikation enthaltend

	Wirkstoff entsprechend Tabelle III	1,00 g
	Cetylalkohol	3,60 g
	Wollfett	9,00 g
10	Vaseline weiss	79,00 g
	Paraffinöl	<u>7,40 g</u>
		100,00 g

15           3. Crème

Beispiel 29

Crème für topische Applikation enthaltend

20	Wirkstoff entsprechend Tabelle III	1,00 g
	Polyoxyäthylens-tearat (MYRJ 52)	3,00 g
	Stearylalkohol	8,00 g
	Paraffinöl int. dickflüssig	10,00 g
	Vaseline weiss	10,00 g
25	CARBOPOL 934 Ph	0,30 g
	NaOH reinst	0,07 g
	Wasser entsalzt	ad 100,00 g

30

35